

**Lithiumamide, -hydrazonide und -ketazide als Bausteine
acyclischer, cyclischer und spirocyclischer Bor-,
Phosphor- und Siliciumverbindungen
sowie monomerer und dimerer Amino-imino-borene**

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

“Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Martin Görth
aus Duderstadt

Göttingen, 2008

Referent: Prof. Dr. Uwe Klingebiel

Korreferent: Prof. Dr. Dietmar Stalke

Tag der mündlichen Prüfung:

MEINEN ELTERN

VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2007 bis Dezember 2008 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Uwe Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Uwe Klingebiel danke ich für die interessante Themenstellung, für seine ausgezeichnete und unermüdliche Betreuung und Unterstützung sowie für seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Uwe Klingebiel. Besonderer Dank geht dabei an meine Freunde Andreas Fischer und Christian Klingbeil.

Den Kernresonanz- sowie Massenspektroskopischenabteilungen danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die sehr gute fachliche Unterstützung.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen danke ich besonders Holger Ott und Daniel Stern aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Stalke, Arne Ringe aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Magull und Andrea Thorn aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Sheldrick.

Herrn Prof. Dr. Stefan Schmatz und Sascha Abraham aus der Abteilung für Theoretische Chemie des Instituts für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen möchte ich für die quantenchemischen Berechnungen danken.

Dem Fond der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Der größte Dank gebührt jedoch meiner Freundin Meike für ihre liebe- und verständnisvolle Begleitung auf dem bisher gemeinsam zurückgelegten Weg und meinen Eltern, Brigitte und Alfons Görth, denen diese Arbeit gewidmet ist und die mir mit ihrer Unterstützung stets zur Seite stehen und immer für mich da sind.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Hydrazone	1
1.1.1	Eigenschaften und Verwendung von Hydrazonen	2
1.1.2	Isomerie der Hydrazone	2
1.2	Silylhydrazine	4
1.2.1	Synthese und Eigenschaften von Silylhydrazinen	4
1.2.2	Mono(silyl)hydrazine	5
1.2.3	Bis(silyl)hydrazine	5
1.2.4	Tris(silyl)hydrazine	6
1.2.5	Tetrakis(silyl)hydrazine	6
1.2.6	Ringe und Hydrazinosilane	6
1.3	Silylhydrazone	7
1.4	Azine	8
1.4.1	Eigenschaften und Verwendung von Azinen	9
1.4.2	Isomerie der Azine	10
1.5	Ausgewählte Reaktionen	11
1.6	Synthese stabiler Silaethene und Iminosilene	13
1.7	Amino-imino-borene	14
2	PROBLEMSTELLUNG	15
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	17
3.1	Lithiumderivate von <i>N</i>-Organylhydrazonen, Synthese und Kristallstrukturen^[125]	17
3.1.1	Ein Hydrazin-Addukt eines Lithiumhydrazonids	17
3.1.2	Ein Lithium- <i>N</i> -organylhydrazonid	19
3.1.3	Lithiumsalz eines 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentens	21

3.2	Umsetzung eines N-Organylhydrazons mit Fluor- und Chlorsilanen	24
3.2.1	Kristallstruktur der difluorfunktionellen Verbindung 6	25
3.2.2	Synthese eines dimeren 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens	26
3.2.2.1	<i>Kristallstruktur des Tricyclus 7</i>	28
3.3	Darstellung eines 1,2-Diaza-3-phospha-3,5-cyclopentadiens	30
3.4	Umsetzungen von N-Organylhydrazonen mit Siloxanen^[125]	31
3.4.1	Bildung eines Lithium-hydrazonid-clusters, $C_{96}H_{210}Li_{18}N_{28}O_6Si_2$	31
3.4.1.1	<i>Kristallstruktur des Lithium-hydrazonid-clusters, $C_{96}H_{210}Li_{18}N_{28}O_6Si_2$</i>	32
3.4.2	Synthese eines tetrameren Lithium-siloxi-hydrazonids	34
3.4.3	Kristallstruktur des tetrameren Lithium-siloxi-hydrazonids 10	35
3.5	Darstellung acyclischer und cyclischer Silylhydrazone	37
3.5.1	NH-funktionelle acyclische Silylhydrazone	37
3.5.1.1	<i>Kristallstruktur des NH-funktionellen Silylhydrazons 11</i>	39
3.5.1.2	<i>Kristallstruktur des fluor- sowie NH-funktionellen Silylhydrazons 14</i>	40
3.5.2	Acyclische Borylhydrazone ^[135]	41
3.5.2.1	<i>Kristallstruktur des Tris(hydrazonyl)borans 20</i>	42
3.5.3	Synthese eines acyclischen Silylhydrazonids ^[125]	43
3.5.3.1	<i>Kristallstruktur des Lithium-silylhydrazonids 21</i>	44
3.5.4	Umsetzungen lithierter Silylhydrazone mit Aminodifluorboranen	46
3.5.4.1	<i>Kristallstruktur des Fluorborylsilylhydrazons 25</i>	47
3.5.5	Umsetzungen lithierter Silylhydrazone mit Tri- und Difluorsilanen	48
3.5.6	Cyclische Silylhydrazone	49
3.5.6.1	<i>Kristallstruktur des Tricyclus 34</i>	51
3.5.7	Synthese des Fluorboryl-fluorsilyl- <i>tert</i> -butylmethyl-hydrazons 35	54
3.6	Synthese eines NH-funktionellen DSCPs	55
3.6.1	Quantenchemische Berechnungen zur Synthese von 36	56
3.6.1.1	<i>Kristallstruktur des DSCPs 36</i>	61
3.6.2	Synthese des 2-Diisopropylaminofluorboryl-DSCPs 37	62
3.6.2.1	<i>Kristallstruktur des 2-Diisopropylaminofluorboryl-DSCPs 37</i>	63
3.7	Synthese fluorsilylsubstituierter Ketazine	65
3.7.1	Kristallstruktur des Bis(silyl)ketazins 43	67

3.8	Reaktion des Dilithiumketazids 44 mit Tetrafluorsilan	68
3.8.1	Darstellung des Dilithiumketazids 44	68
3.8.1.1	<i>Kristallstruktur des Dilithiumketazids 44</i>	69
3.8.2	Synthese eines spirocyclischen Silylketazins	70
3.8.2.1	<i>Kristallstruktur des spirocyclischen Silylketazins 45</i>	71
3.8.3	Ein tetrakissilylsubstituiertes Ketazin	72
3.8.3.1	<i>Kristallstruktur des Tetrakissilylketazins 46</i>	74
3.9	Reaktionen von Ketazinen mit Fluorboranen^[125]	75
3.9.1	Synthese eines Fluorboran-ketazin-adduktes	75
3.9.1.1	<i>Kristallstruktur des Fluorboranadduktes 47</i>	76
3.9.2	Reaktion des Fluorboranadduktes 47 mit BF ₃ OEt ₂	77
3.9.2.1	<i>Kristallstruktur des Azaazoniaboratacyclopentens 48</i>	78
3.10	Reaktionen lithierter Hydrazone und Ketazine mit 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten XIX^[136]	79
3.10.1	Synthese der 2-Fluoro-2-hydrazono-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopentene 49 - 52	79
3.10.1.1	<i>Kristallstruktur der Verbindung 49</i>	80
3.10.1.2	<i>Kristallstruktur der Verbindung 50</i>	82
3.10.1.3	<i>Kristallstruktur der Verbindung 51</i>	83
3.10.2	Nachweis des Lithiumsalzes des Hydrazono-substituierten DSCPs 52	84
3.10.2.1	<i>Kristallstruktur der Verbindung 52</i>	85
3.11	Darstellung acyclischer und cyclischer Ketazin-substituierter 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene, 53 - 55^[136]	87
3.11.1	Darstellung der Ketazino-substituierten Verbindungen 53 - 55	87
3.11.1.1	<i>Kristallstruktur des Spirocyclus 54</i>	90
3.11.1.2	<i>Kristallstruktur des Spirocyclus 55</i>	93
3.12	Wege zu einem monomeren und dimeren Amino-imino-boren	95
3.12.1	Dimerisierung des Amino-imino-borens 60	99
3.12.1.1	<i>Kristallstruktur des Diazadiboretidins 61</i>	100
4	ZUSAMMENFASSUNG	103
5	AUSBLICK	115

6	PRÄPARATIVER TEIL	117
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	117
6.2	Darstellungsvorschriften für die Verbindungen 1 - 61	117
6.3	Behandlung und Entsorgung der Abfälle	126
7	CHARAKTERISTISCHE DATEN	127
7.1	Namen, Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten sowie massen- und kernresonanzspektroskopische Daten	127
7.2	Verzeichnis der neuen Verbindungen	235
8	ANHANG	245
8.1	Publikationen	245
8.2	Poster-Präsentationen	245
8.3	Vorträge	246
8.4	Lebenslauf	247
9	LITERATURVERZEICHNIS	249

ABKÜRZUNGEN UND EINHEITEN

Abb.	Abbildung	Kap.	Kapitel
Bu	Butyl, C ₄ H ₉	M	Metallion
bzw.	Beziehungsweise	[M] ⁺	Molekül
C	Celsius	M/z	Masse / Ladungsverhältnis
cal	Kilokalorie	mbar	Millibar
cm	Zentimeter	Me	Methyl, CH ₃
Δ	Differenz	mL	Milliliter
d	Dublett	MS	Massenspektroskopie
dd	Dublett vom Dublett	<i>n</i>	Normal, unverzweigt
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett	NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz
DFT	Dichtefunktionalmethode	OEt ₂	Diethylether
dt	Dublett vom Triplet	Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
DSCP	Diaza-sila-cyclopenten	pm	Picometer
dsept	Dublett vom Septett	ppm	Parts per million
E	Element	R, R', R''	Rest, Substituent
E ₀	Anregungsenergie	RT	Raumtemperatur
E.I.	Elektronenstoßionisation	Σ°	Winkelsumme
et al.	und anderen	s	Singulett
eV	Elektronenvolt	s.	siehe
°	Grad	S.	Seite
g	Gramm	Sdp.	Siedepunkt
geb.	geboren	sept	Septett
Gl.	Gleichung	t	Triplet
h	Stunde	Tab.	Tabelle
Hal	Halogen(id)	<i>tert</i>	tertiär
Hz	Hertz	THF	Tetrahydrofuran
i.d.R.	in der Regel	TMS	Tetramethylsilan
J	Kopplungskonstante	u	unit
K	Kelvin	u.a.	unter anderem

usw. und so weiter

vgl. vergleiche

X Substituent

z.B. zum Beispiel

1 EINLEITUNG

1.1 Hydrazone

Hydrazone haben folgende allgemeine Struktur^[1] (Abb. 1).

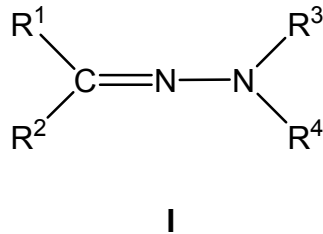
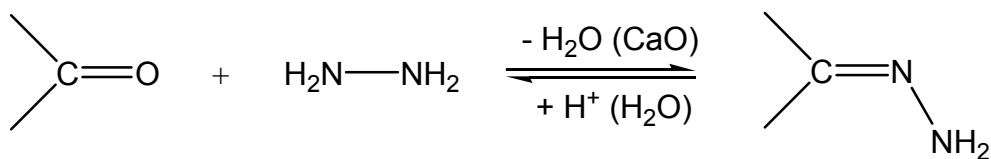


Abb. 1: Allgemeine Struktur eines Hydrazons

Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 stehen für Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Silylgruppen. Da die Substituenten am C- und am N-Atom verschieden sein können, gibt es zahlreiche Variationsmöglichkeiten. Hydrazone sind verwandt mit der Stoffklasse der Azomethine.

Hydrazone werden durch Umsetzung von Hydrazinhydrat, -sulfat oder hydrochlorid mit Ketonen und Aldehyden in wässriger oder organischer Lösung erhalten (Gl. 1). Als Ausgangsverbindungen für diese Arbeit wurden ausschließlich Hydrazone eingesetzt, die in einer Kondensationsreaktion eines Ketons und nicht Aldehyds mit Hydrazin entstehen (Gl.1).



Gl. 1: Gleichgewichtsreaktion eines Ketons mit Hydrazin

1.1.1 Eigenschaften und Verwendung von Hydrazonen

Die Chemie der Hydrazone wurde von E. FISCHER begründet, der diese Stoffklasse entdeckt hat^[2]. Hydrazone aliphatischer Aldehyde und Ketone sind farblose oder schwach gefärbte Flüssigkeiten mit charakteristischem Geruch^[3,4].

Die zunehmende Größe von R¹, R², R³ und R⁴ führt zu einem Anstieg des Siedepunktes. Die Hydrazone sind basisch und bilden mit Säuren Salze^[1]. NH-funktionelle Hydrazone bilden häufig im Kristall Wasserstoffbrücken^[5].

In der synthetischen Chemie finden Hydrazone breite Anwendung^[6]. Sie werden beispielsweise zur Charakterisierung und Abtrennung von Carbonyl-Verbindungen^[7] sowie zur kalorimetrischen und fluorometrischen Bestimmung metallischer Kationen^[8] genutzt.

Von Bedeutung ist die Anwendung der Hydrazone als lichtempfindliche Schicht elektrographischer Materialien und in Photorezeptoren bei der Bildfernübertragung. Verschiedene Hydrazon-Verbindungen werden erfolgreich als organische Photokonduktoren in der Elektrophotographie eingesetzt. Die Vorteile liegen in der hohen Lichtempfindlichkeit bei gleichzeitiger hoher Stabilität^[1].

Verschiedene substituierte Hydrazone besitzen antihelminthische, anticancerogene, antivirale, antibakterielle, tuberkulostatische, herbizide und insektizide Eigenschaften^[9,10,11,12]. Einige Hydrazone sind als MAO-Hemmer (Monoaminoxidase-Hemmer) wirksam. Die meisten Untersuchungen beziehen sich auf die antibakterielle Aktivität^[13,14].

1.1.2 Isomerie der Hydrazone

Hydrazone können Stereoisomerie sowie Strukturisomerie aufweisen. Hinsichtlich der Stereoisomerie besteht bei den Hydrazonen eine *syn-anti*-Isomerie^[15] (Abb. 2).

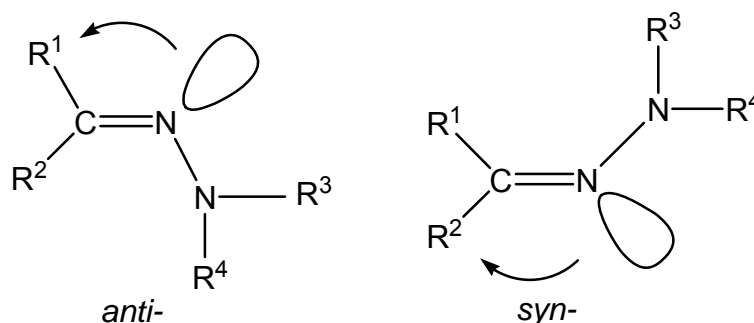
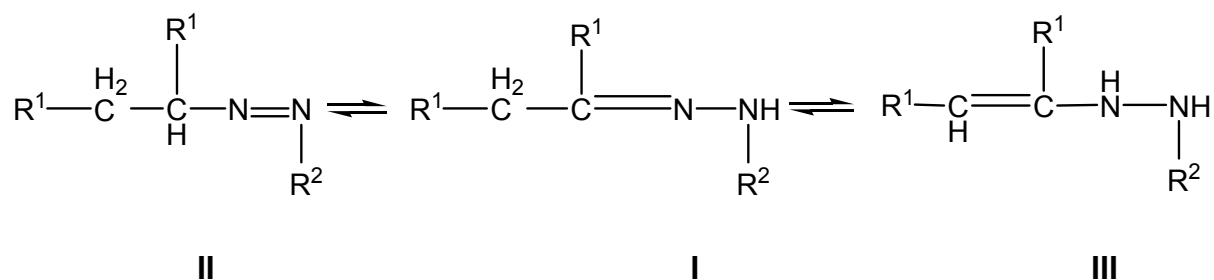


Abb. 2: Stereoisomerie bei Hydrazonen

Sterisch anspruchsvolle Substituenten können jedoch die Isomerenbildung verhindern. Wird beispielsweise für R^1 eine Ethyl- und R^2 eine Methylgruppe als Substituent eingesetzt, tritt sowohl die *syn*- als auch die *anti*-Form auf. Wird aber der sterische Anspruch erhöht, indem statt einer Ethylgruppe für R^1 eine *tert*-Butylgruppierung verwendet wird, bildet sich die *syn*-Form.

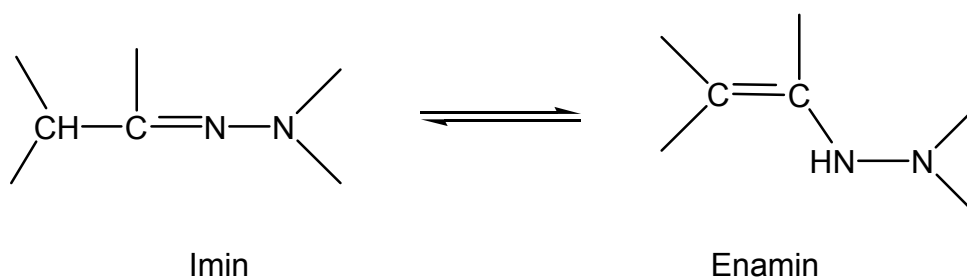
Substituierte Hydrazone (I) sind tautomer mit der Azo- (II) und der Enhydrazin-Struktur (III)^[16,17,18,] (Gl. 2).



Gl. 2: Tautomeres Gleichgewicht eines Hydrazons

Die Lage des tautomeren Gleichgewichts in basischer Lösung bei Alkylhydrazonen ist von den Substituenten abhängig, wobei der Gehalt an Azo-Verbindung bei Aldehyd-alkylhydrazonen höher ist als bei den entsprechenden Keton-alkylhydrazonen. Eine verzweigte Alkyl-gruppe im Hydrazon begünstigt die Bildung der Azo-Verbindung II^[19].

Für die Erklärung des Mechanismus einiger Hydrazon-Reaktionen hat die Hydrazon-/(1-alkenyl)-hydrazin-Isomerie große Bedeutung^[20,21,22] (Gl. 3).



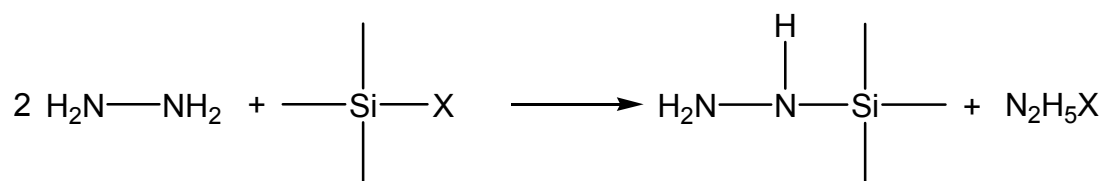
Gl. 3: Hydrazon-/(1-alkenyl)-hydrazin-Isomerie

1.2 Silylhydrazine

1.2.1 Synthese und Eigenschaften von Silylhydrazinen

Die ersten cyclischen und acyclischen Silylhydrazine wurden von AYLETT^[23] und WANNAGAT et al.^[24,25,26] 1956 - 1958 beschrieben. Sie entwickelten im Wesentlichen zwei Darstellungsmethoden:

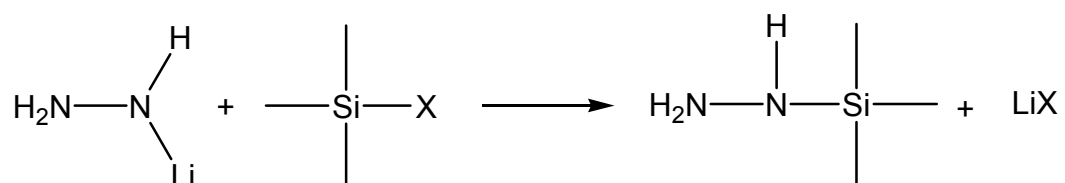
A) Reaktion von wasserfreiem Hydrazin mit Halogensilanen (X = Cl, Br, I) (Gl. 4).



Gl. 4: Reaktionsweg A

Reaktionsweg A (Gl. 4) ist die gebräuchlichste Methode zur Darstellung von Silylhydrazinen mit Chlor-, Brom- oder Iodsilanen^[27]. Häufig werden Triethylamin und Pyridin als Base hinzugefügt. Fluorsilane bilden jedoch aufgrund ihrer reduzierten Reaktivität mit Hydrazinen Addukte.

B) Reaktion von Lithiumhydraziden mit Halogensilanen (X = F, Cl, Br, I) (Gl. 5).



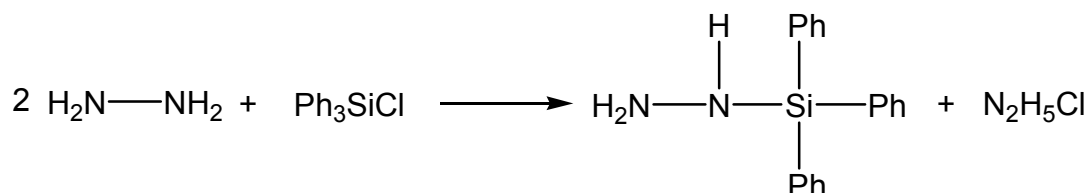
Gl. 5: Reaktionsweg B

Der Reaktionsweg B (Gl. 5) muß in Reaktionen mit Silanen R_3SiH oder R_3SiF verwandt werden, da diese Silane mit Hydrazinen aufgrund z.B. der starken Si-F-Bindungsenergie Addukte bilden^[28].

1.2.2 Mono(silyl)hydrazine

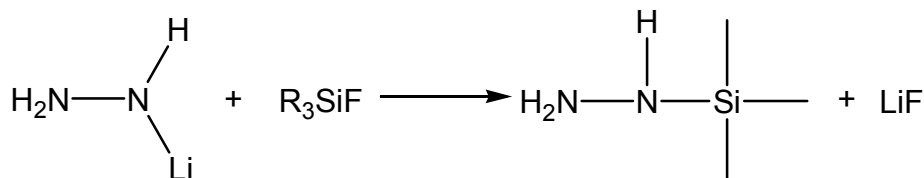
Die Bildung von Tetrakis-, Tris-, Bis- bzw. Monosilylhydrazinen ist abhängig von der Reaktivität und der Größe der Silylsubstituenten^[28].

Das bis 1993 einzige Mono(silyl)hydrazin war das Triphenylsilylhydrazin. Es wurde 1958 von WANNAGAT und LIEHR^[24,25] vorgestellt (Gl. 6). Es kondensiert ab 90 °C zum Bis(silyl)hydrazin.



Gl. 6: Darstellung des ersten Mono(silyl)hydrazins

Thermisch stabile Mono(silyl)hydrazine konnten später von KLINGEBIEL et al.^[29,30,31,32,33] durch die Reaktion von Fluorsilanen mit lithiierten Hydrazinen synthetisiert werden (Gl. 7).



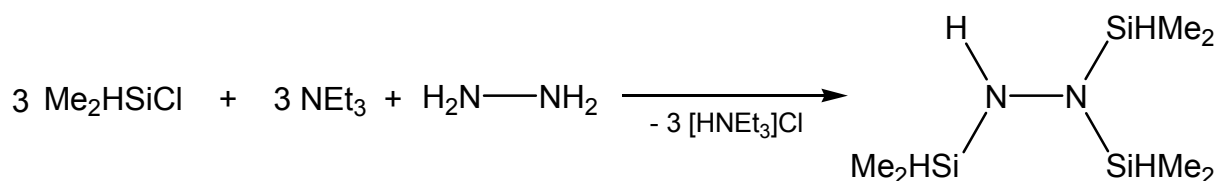
Gl. 7: Synthese eines thermisch stabilen Mono(silyl)hydrazins

1.2.3 Bis(silyl)hydrazine

Das erste Bis(silyl)hydrazin entstand in der Reaktion des Me_3SiCl mit Hydrazin als Isomerengemisch, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiNH}-\text{NHSiMe}_3$ ^[34,35,36,37,38,39]. Hiermit konnten erstmals Silylgruppenwanderungen nachgewiesen werden^[35,36,37,40,41,42,43,44].

1.2.4 Tris(silyl)hydrazine

Die Synthese von Tris(silyl)hydrazinen gelingt auf zwei Wegen: Zum einen über Bis(silyl)hydrazide in Reaktion mit Halogensilanen^[26] oder durch Kondensation kleinerer Silylhydrazine^[45] (Gl. 8).



Gl. 8: Darstellung von Tris(silyl)hydrazinen

1.2.5 Tetrakis(silyl)hydrazine

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

- A) Reaktion von Iodsilan und Hydrazin in der Gasphase^[23],
- B) Zersetzung von Diimin^[46,47],
- C) Dehydrohalogenierung^[45,48] (vgl. Gl. 8) und
- D) die bekannte Methode über das Lithiumderivat^[32,49,50,51].

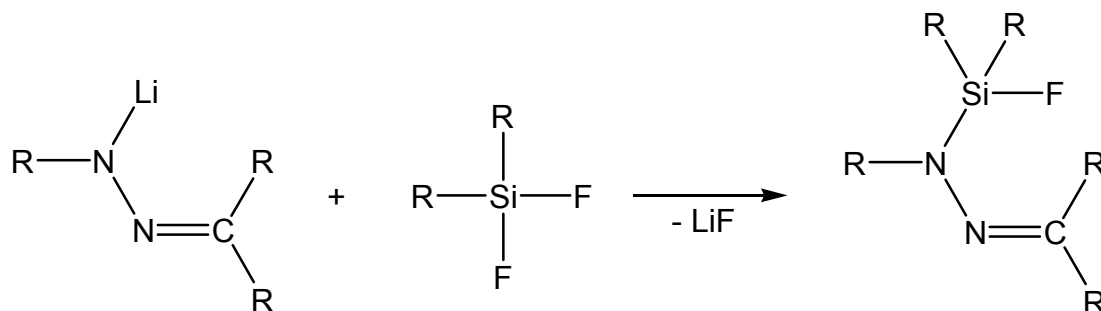
1.2.6 Ringe und Hydrazinosilane

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^[28,31,33].

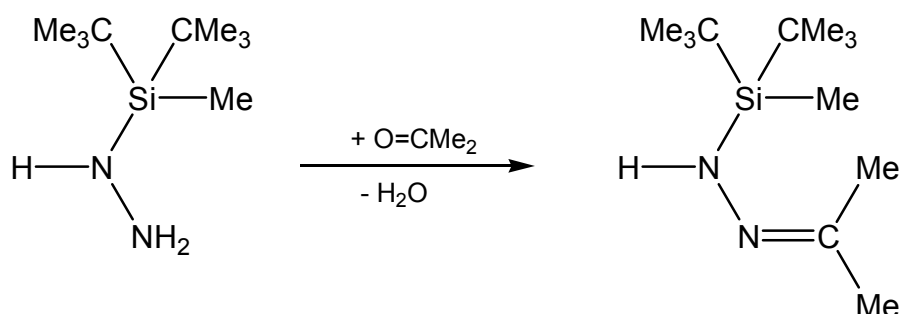
Auch Bis- und Tris(hydrazino)silane konnten hergestellt werden^[29,32,49,52].

1.3 Silylhydrazone

Die klassische Synthese der *N*-Organylhydrazone basiert auf der Wasserkondensation aus Carbonylen und Hydrazinen (Gl. 1). *N*-Silylhydrazone wurden im Arbeitskreis KLINGEBIEL auf folgenden Wegen dargestellt^[53,54,55,56,57,58] (Gl. 9 und Gl. 10).



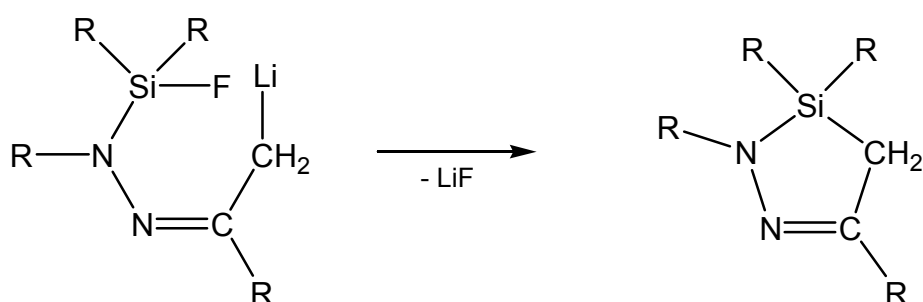
Gl. 9: Darstellung von Silylhydrazonen über Organylhydrazone



Gl. 10: Synthese von Silylhydrazonen ausgehend von Silylhydrazinen

Die Fluorfunktionalität von Fluorsilylhydrazonen kann zum Aufbau von Bis-, Tris-, Tetrakis(hydrazonyl)silanen^[56,59] und Bis(imino)cyclodisilazanen^[56] genutzt werden.

Fluorsilylhydrazone mit aciden Protonen können unter Lithiumfluorid-Abspaltung zu 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten (DSCP) cyclisieren^[53] (Gl. 11).



Gl. 11: Cyclisierung von Fluorsilylhydrazonen zu Diazasilacyclopenten

DSCP stellen eine interessante Verbindungsklasse dar, die hinsichtlich Substitutions-^[60,61], Eliminierungs-^[62,63] und Radikalreaktionen^[60] untersucht worden sind. Es gelang auch die Darstellung von Tricyclen^[62,64], Spiroverbindungen^[60,63,64,65], Radikalkationen^[66] sowie die Synthese von Phosphaethenen^[67] mit exocyclischer Doppelbindung.

1.4 Azine

Azine gehören zu den Hydrazinderivaten und haben folgende allgemeine Struktur^[68] (Abb. 3). Sie werden durch Kondensationsreaktionen von Hydrazin und Carbonylverbindungen im molaren Verhältnis 1:2 hergestellt.

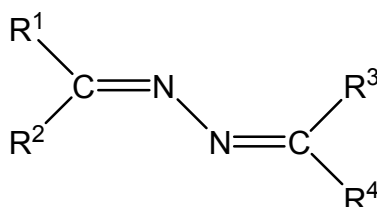


Abb. 3 Abbildung 1: Allgemeine Struktur eines Azins

Azine werden in Aldazine und Ketazine unterteilt, je nachdem ob bei der Synthese ein Aldehyd oder ein Keton verwendet wird. Die Anordnung der Substituenten entscheidet, ob das jeweilige Azin unsymmetrisch oder symmetrisch ist (Abb. 4).

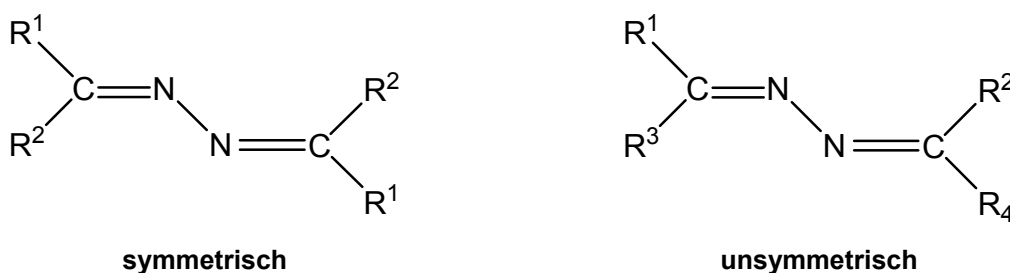


Abb. 4: Symmetrische und unsymmetrische Azine

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

1.4.1 Eigenschaften und Verwendung von Azinen

Die Stoffklasse der Azine wurde von T. CURTIUS 1889 entdeckt^[69]. Azine aliphatischer Aldehyde und Ketone sind farblose oder schwach gefärbte Flüssigkeiten mit charakteristischem Geruch^[3,4]. Aromatische oder heterocyclische Azine sind bei RT häufig 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^[70] und der Komplanarität der Atome in der Azin-Gruppe^[71] im Zusammenhang steht.

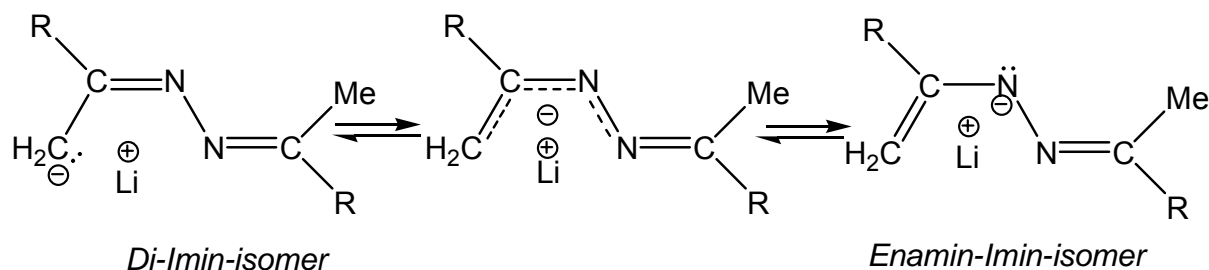
Zahlreiche Azine wurden auf ihre antibakterielle Wirkung und tuberkulostatische Aktivität getestet. Diese konnten für einige von ihnen nachgewiesen werden^[72,73,74]. Außerdem können einige Azine enzymatische Reaktionen stimulieren^[75], andere sind für die Herstellung anticancerogener Substanzen geeignet^[76]. 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^[77].

Azine kommen in unterschiedlichen Industriezweigen zum Einsatz. Aromatische und aliphatische Azine werden als Stabilisatoren in Benzin, Seifen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Silberhalogenid-Emulsionen und Industrieölen verwendet^[68]. Ferner finden Azine Anwendung bei der Herstellung von Harzen und Lacken, da sie mit Metallen stabile Komplexe bilden^[68]. Bei der Verarbeitung von Kunststofffasern, -geweben und -folien erhöhen sie deren Festigkeit und Dehnbarkeit^[68].

In der analytischen Chemie werden Azine als Reagenzien zum Nachweis verschiedener Elemente oder Verbindungsklassen eingesetzt. Einige Azine unterstützen den Fluoreszenzeffekt bei Verbindungen, die schwache Fluoreszenz aufweisen^[78]. Darüber hinaus eignen sie sich als Indikatoren bei potentiometrischen Titrationsen^[79].

1.4.2 Isomerie der Azine

Die Isomerie der Azine entspricht der C=N-Isomerie^[80]. Sowohl die photochemische (E/Z)-Isomerisierung als auch die Imin-Enamin-Tautomerie sind bei den Azinen untersucht worden^[81,82] (Schema 1).



Schema 1: Imin-Enamin-Tautomerie lithierter Azine

Änderungen der chemischen Eigenschaften beruhen auf der *syn*- und *anti*-Konfiguration der Azine (Abb. 5).

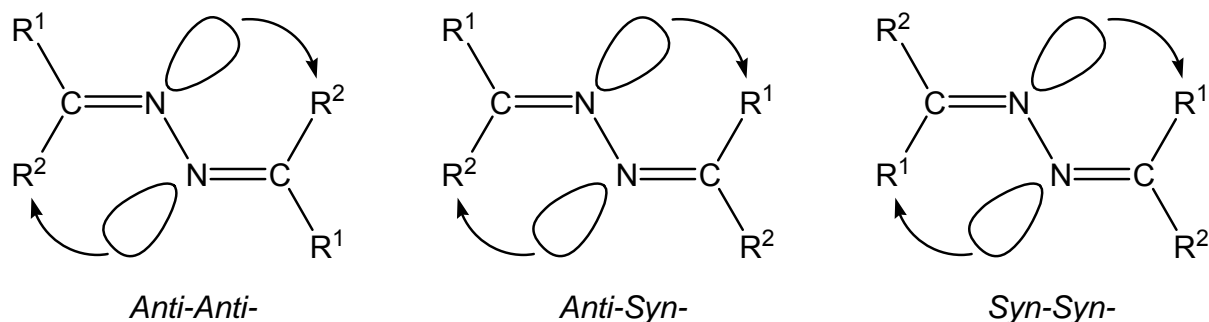


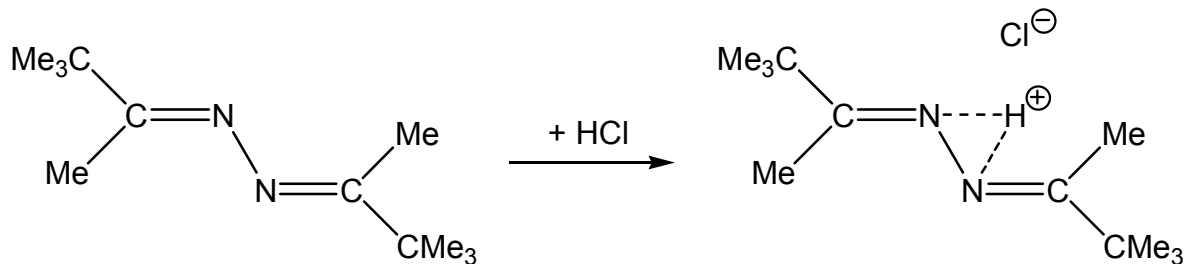
Abb. 5: Isomere bei symmetrischen Azinen

Die Isomere werden bezüglich der Nähe des freien Elektronenpaares am Stickstoff zu R^1 als Anti-Anti-, Anti-Syn- und Syn-Syn-Konformere bezeichnet^[83,84]. 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^[83]. 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^[83].

Als eine der Ausgangsverbindungen für diese Arbeit wurde das symmetrische Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin gewählt. Der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe unterdrückt die Bildung eines Isomeregemisches. Es entsteht weitgehend das Anti-Anti-Isomer^[85].

1.5 Ausgewählte Reaktionen

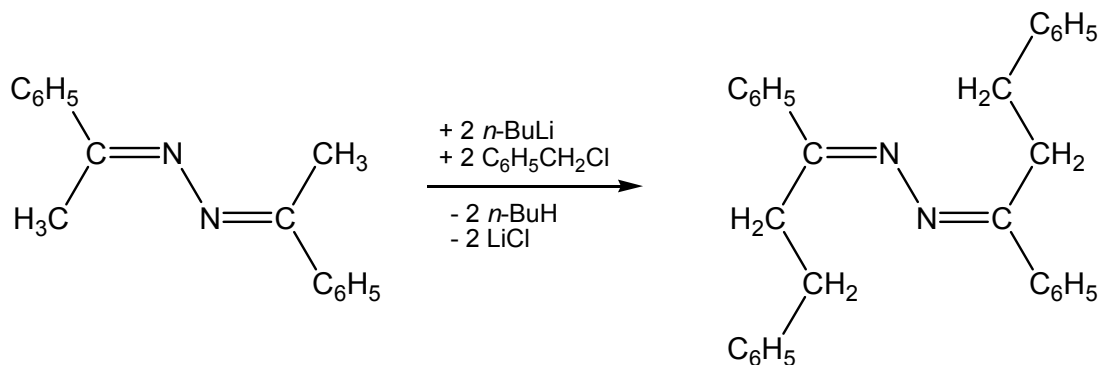
Bei Anwesenheit von Mineralsäuren bilden Azine Azinium-Salze^[81] (Gl. 12).



Gl. 12: Bildung von Azinium-Salzen

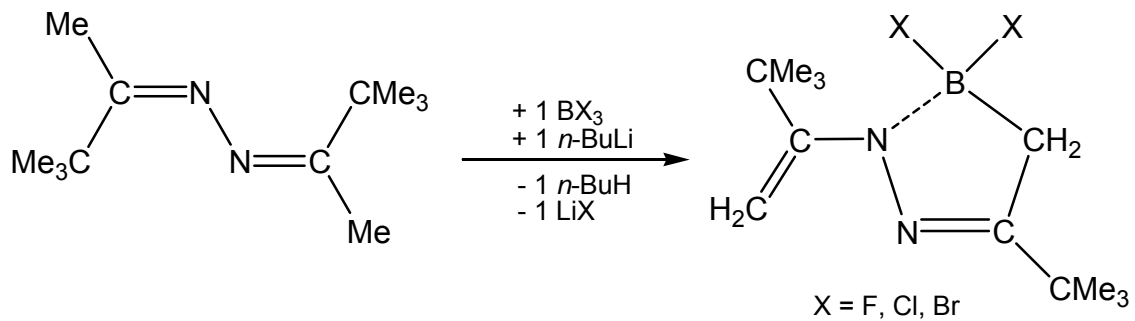
Ketazine mit einem aciden H-Atom am α -C-Atom, wie z. B. das Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin, bilden unter Einwirkung starker Basen Mono- und 1,6-Dianionen, die zu neuen Azin-Derivaten umgesetzt werden können.

Acetphenonazin wurde 1969 von HENOCH mit Benzylchlorid alkyliert^[86] (Gl. 13).



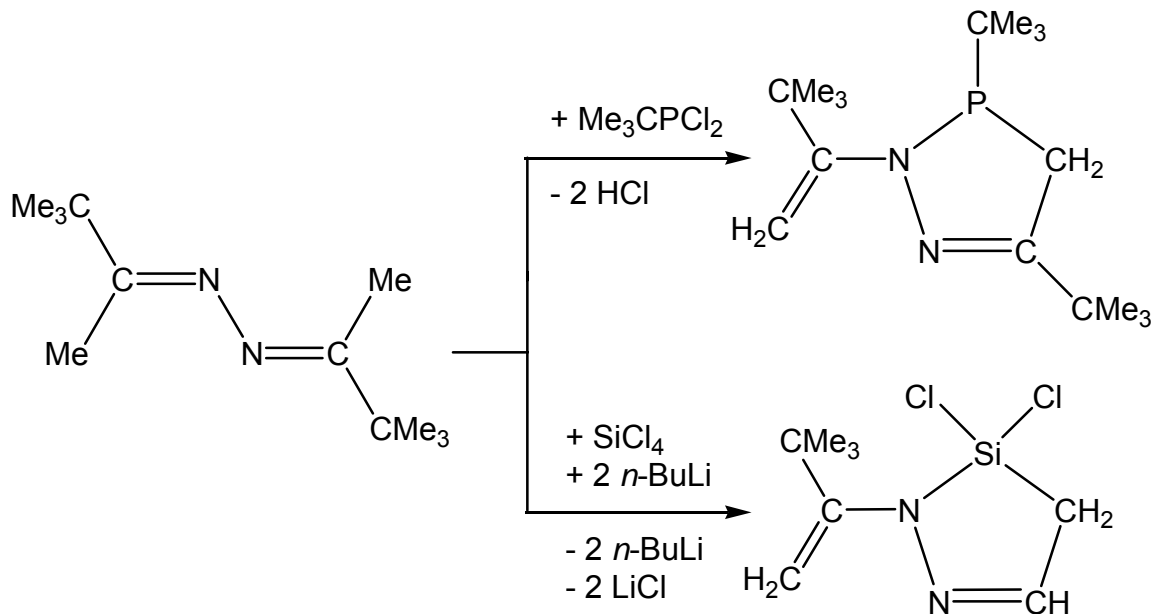
Gl. 13: Alkylierung unter Verwendung starker Basen

Umsetzungen von Lithiumketaziden mit Halogenboranen wurden im Arbeitskreis MELLER von GROH untersucht^[87,88] (Gl. 14).



Gl. 14: Darstellung eines 1,2-Diaza-3-boracyclopent-5-ens

Verbindungen von Ketazinen mit Halogenphosphanen zu 1,2-Diaza-3-phosphacyclopent-5-enen synthetisiert^[81], bzw. mit Halogensilanen zu 1,2-Diaza-3-silacyclopent-5-enen^[81,82,89,90,91] wurden dargestellt und untersucht (Gl. 15).



Gl. 15: Darstellung eines 1,2-Diaza-3-phosphacyclopent-5-ens bzw.

1,2-Diaza-3-silacyclopent-5-ens

1.6 Synthese stabiler Silaethene und Iminosilene

1981 gelang die Synthese der ersten, in Substanz stabilen, ungesättigten Siliciumverbindungen. Die Darstellung des ersten stabilen Silaethens durch photochemisch induzierte Trimethylsilylgruppen-Wanderung gelang im Arbeitskreis von A.G. BROOK^[92,93,94]. 1985 isolierten WIBERG et al.^[93,94,95,96] ebenfalls ein Silaethen (Abb. 6).

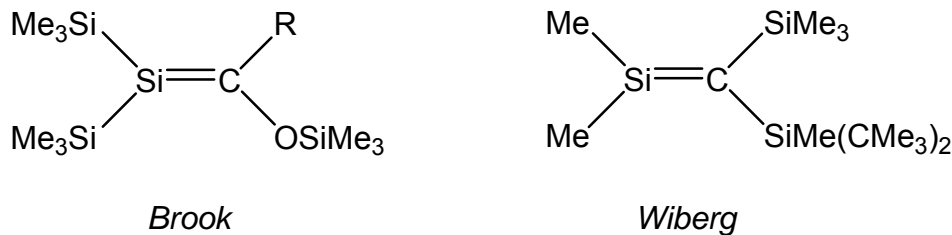
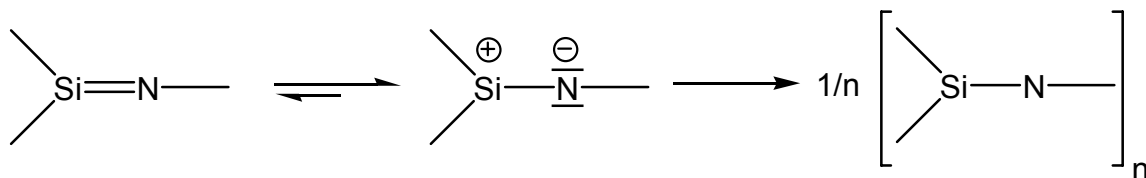


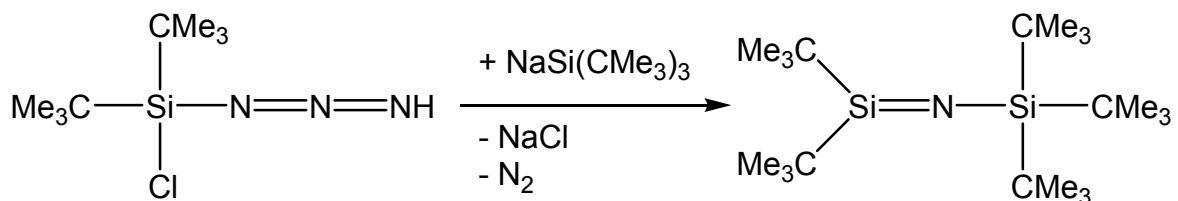
Abb. 6: Silaethen von Brook und Wiberg

Nach der Veröffentlichung der ersten Silaethene folgten die ersten stabilen Iminosilene. Aufgrund der großen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Silicium (1,8) und Stickstoff (3,0) gewinnt die ylidische Grenzstruktur gegenüber Si=C-Systemen bei Iminosilenen erheblich an Bedeutung und erhöht deren Reaktivität (Schema 2).



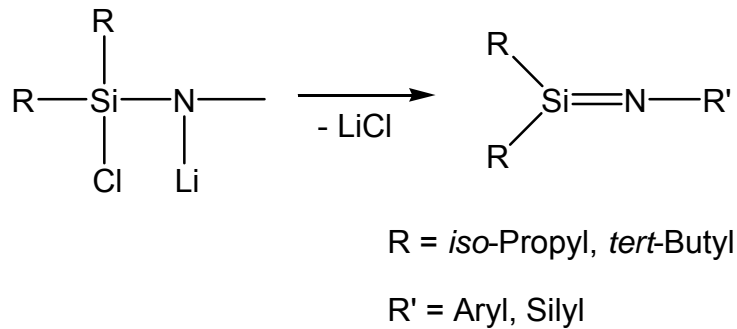
Schema 2: Ylidische Grenzstruktur und Oligomerisation eines Iminosilens

Unabhängig voneinander wurden zeitgleich zwei Darstellungsmethoden vorgestellt. WIBERG et al. isolierten ein *N*-Silyl-substituiertes Iminosilen^[94,97,98.] (Gl. 16).



Gl. 16: Darstellung eines Iminosilens über NaCl/N₂-Eliminierung

Die im Arbeitskreis KLINGEBIEL entwickelte Darstellungsmethode basiert auf einem Fluor-Chlor-Austausch^[94,99,100] an lithiierten Fluorsilylaminen mit Chlortrimethylsilan in Gegenwart der Lewis-Base THF. Das freie Iminosilen wird durch thermische Eliminierung von LiCl erhalten^[94,99,100,101,102,103,104] (Gl. 17).



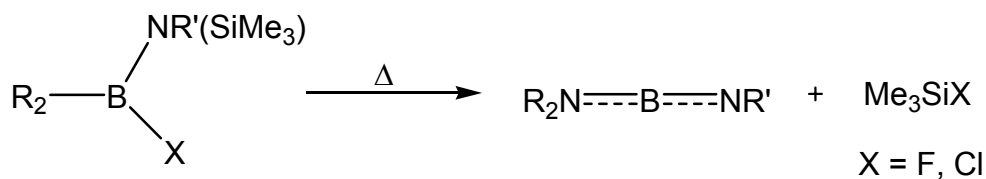
Gl. 17: Darstellung eines Iminosilens über thermische LiCl-Eliminierung

Eine dritte Darstellungsmethode stabiler Iminosilene ist die photochemische Reaktion von Silylenen und Silylaziden^[94,99,105].

1.7 Amino-imino-borene

Das Vorkommen von Bor in Zweifachkoordination beschränkt sich auf Borkationen^[106,107,108,109,110], Alkyldenborene^[111,112,113,114] und Iminoborene^[106,115,116]. Amino-imino-borene nehmen eine Sonderstellung ein. Die Aminogruppe erhöht einerseits die Reaktivität der Iminoborene, andererseits trägt sie auch zur kinetischen Stabilisierung bei^[117].

Die Stabilisierung monomerer Amino-imino-borene ist durch die Einführung sperriger Substituenten sowohl am Amino- als auch am Imino-Stickstoff bedingt^[106,117,118,119]. Amino-imino-borene sind durch thermisch induzierte Eliminierung von Fluor- bzw. Chlorsilanen aus dem entsprechenden Diaminoboranen zugänglich^[106,117,117,] (Gl. 18).

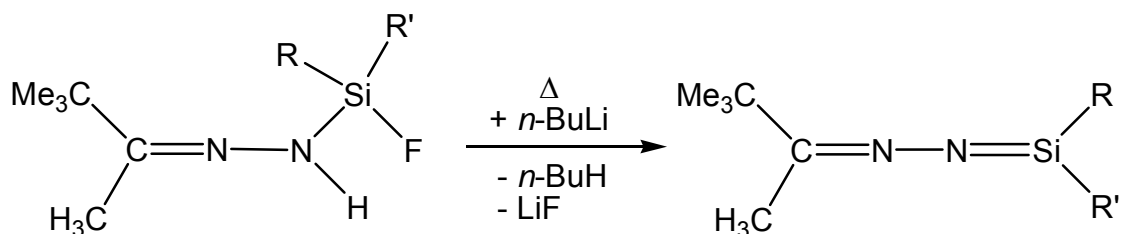


Gl. 18: Darstellung eines Amino-imino-borens

2 PROBLEMSTELLUNG

NH₂-funktionelle Hydrazone des Typs R₂C=N–NH₂ sollen durch Monolithierung mit Lithiumorganylen und der folgenden Umsetzung mit Halogensilanen und Halogenboranen zu NH-funktionellen Borylhydrazonen, z.B. R₂C=N–NH–BR'₂, und Silylhydrazonen, z.B. R₂C=N–NH–SiR'₃, umgesetzt werden. Die Silylhydrazone führen in der Umsetzung mit Butyllithium zu den Silylhydrazoniden, deren Struktur bislang unbekannt ist. Eine Charakterisierung einkristalliner Verbindungen stellt einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Silylhydrazonide bilden in der Reaktion mit Difluorsilanen Fluorsilylhydrazone, die zum Aufbau von 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten genutzt werden sollen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Synthese neuer NH- und SiF-funktioneller Silylhydrazone, ausgehend vom *tert*-Butylmethyl-hydraxon. Dabei soll durch die Wahl von Substituenten am Si-Atom mit unterschiedlichem sterischen Anspruch eine Abhängigkeit zwischen den verwendeten Substituenten und der Entstehung möglicher unterschiedlicher Folgeprodukte ermittelt werden. Wünschenswert ist die Isolierung eines Silaketazins über thermische LiF-Abspaltung, (Gl. 19).

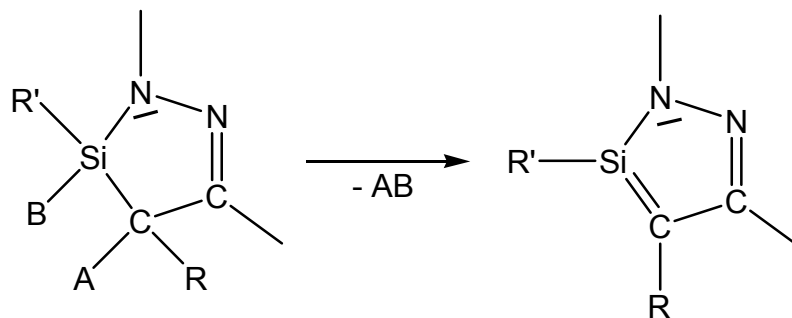


Gl. 19: Darstellung eines Silaketazins über thermische LiF-Abspaltung

2-Organyl-substituierte 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene sind literaturbekannt^[53,54,55]. Die als Zwischenprodukte auftretenden Lithiumderivate sind bisher nicht isoliert und kristallstrukturanalytisch untersucht worden. Daher ist von zentralem Interesse, diese zu isolieren und röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren.

Das System der 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene sollte als Vorstufe für eine Verbindung mit Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung geeignet sein, da es

- 1) analog zu den 1,2,3-Diazaphospholen^[120] gebaut ist,
- 2) 1,2-AB-Eliminierungen ermöglicht (endo- wie exocyclisch)^[61,62] und
- 3) entstehende endocyclische Si=C-Bindungen in einem 6 π -System stabilisiert, (Gl. 20).



Gl. 20: Darstellung einer endocyclischen Si=C-Doppelbindung

In der Literatur sind bisher wenige Reaktionen von Halogensilanen mit Ketazinen beschrieben^[82,89,90]. Drittsubstitutionen von Ketazinen mit Element-Halogenverbindungen wurden ausgehend vom Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin als ringförmige Silylketazine synthetisiert. Daher stellt sich die Frage, ob acyclische tris- oder gar tetrakis-substituierte Silylketazine darstellbar sind. Wenn dem so ist, liegen diese in der Imin- oder nun Enaminstruktur vor.

Als Silylsubstituent sollte auch ein thermodynamisch und kinetisch stabilisierendes 1,3-Diaza-2-sila-cyclopenten^[121] zum Einsatz gebracht werden, von dem die Synthese und Stabilisierung von Silylenen und Iminosilylenen bekannt ist^[122,123,124].

Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin reagiert quantitativ mit *n*-Butyllithium unter *n*-Butanabspaltung und Lithiumsalz-Bildung. Kristallstrukturen der Lithium-ketazide waren unbekannt^[82]. Ein Ziel dieser Arbeit ist die Isolierung und Charakterisierung von Einkristallen der Lithium-ketazide.

Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der Synthese von Amino-imino-borenen durch thermisch induzierte Halogensilanabspaltung. Produkte sowie Zwischenprodukte sollen - falls möglich kristallographisch - charakterisiert werden.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Lithiumderivate von *N*-Organylhydrazonen, Synthese und Kristallstrukturen^[125]

3.1.1 Ein Hydrazin-Addukt eines Lithiumhydrazonids

Die *N*-Organylhydrazone sind durch Wasserkondensation aus Hydrazin und Carbonylen zugänglich. Im molaren Verhältnis Keton zu Hydrazin von 2:1 entstehen Ketazine. Zur Vermeidung der Ketazinbildung wird die Hydrazonsynthese mit einem geringen Hydrazinüberschuss durchgeführt, obwohl das Hydrazin vom Hydrazon schwer trennbar ist. Mit *n*-Butyllithium entstehen unter Butanenentwicklung quantitativ aus den Hydrazonen ihre Lithiumsalze, die Hydrazonide. Bei der Darstellung eines Hydrazonids konnte ein Hydrazin-Addukt eines Lithiumhydrazonids isoliert werden (Abb. 7, Tab. 1).

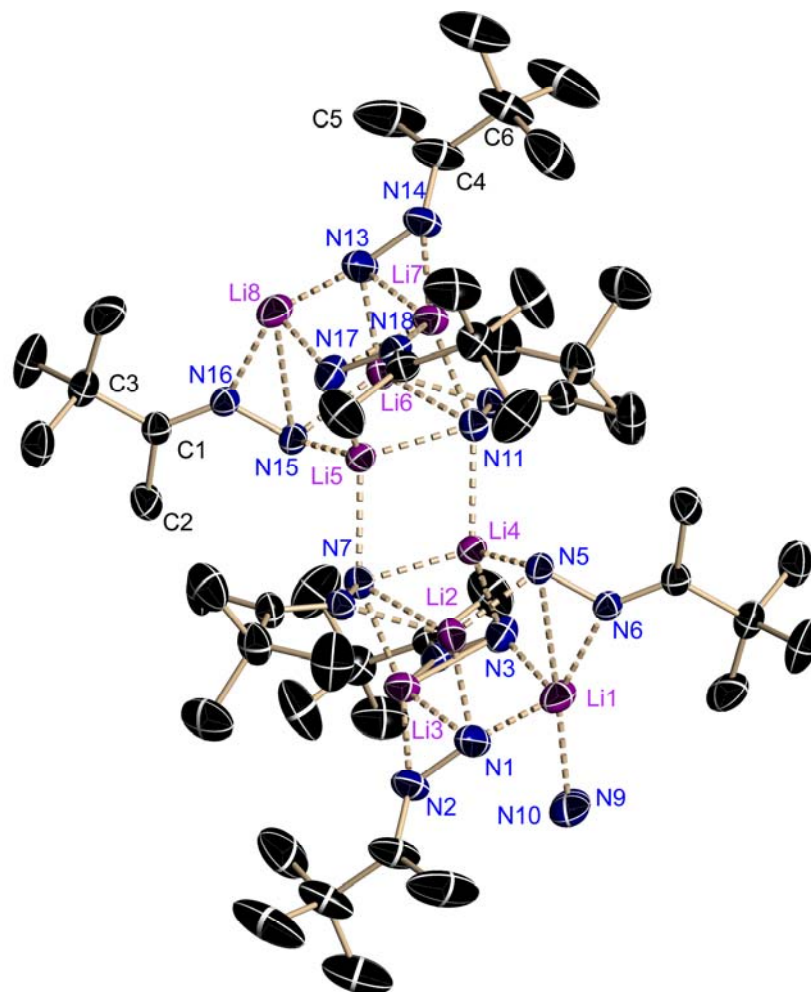
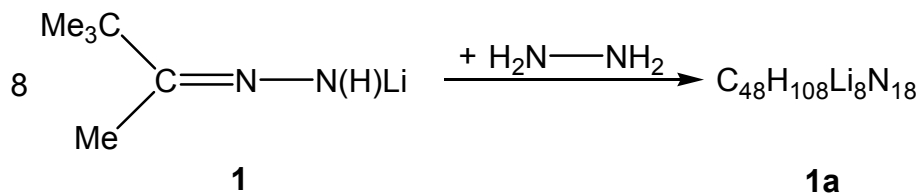


Abb. 7: Kristallstruktur des Lithiumhydrazonid-Hydrazin-Adduktes 1a

Die Verbindung **1a** kann gezielt durch Zugabe von Hydrazin in *n*-Hexan im molaren Verhältnis 1:8 synthetisiert werden (Gl. 21).



Gl. 21: Darstellung der Verbindung **1a**

Verbindung **1a** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ näherungsweise in einer Würfelstruktur bestehend aus sich durchdringenden Li_4 - und N_4 -Tetraedern mit der monomeren $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{H})\text{Li}$ -Einheit. Erwartungsgemäß werden die kürzesten elektrostatischen Li–N-Abstände zu den Stickstoffanionen gefunden. Die C=N-Doppelbindungen sind aufgrund der Li–N-Kontakte gestreckt (C=N: 128 - 130 pm). Die N–N-Bindungen sind mit 138 - 140 pm relativ kurz.

Jeweils zwei Würfel werden über eine Li–NH-Kante, d.h. einen planaren, vier-

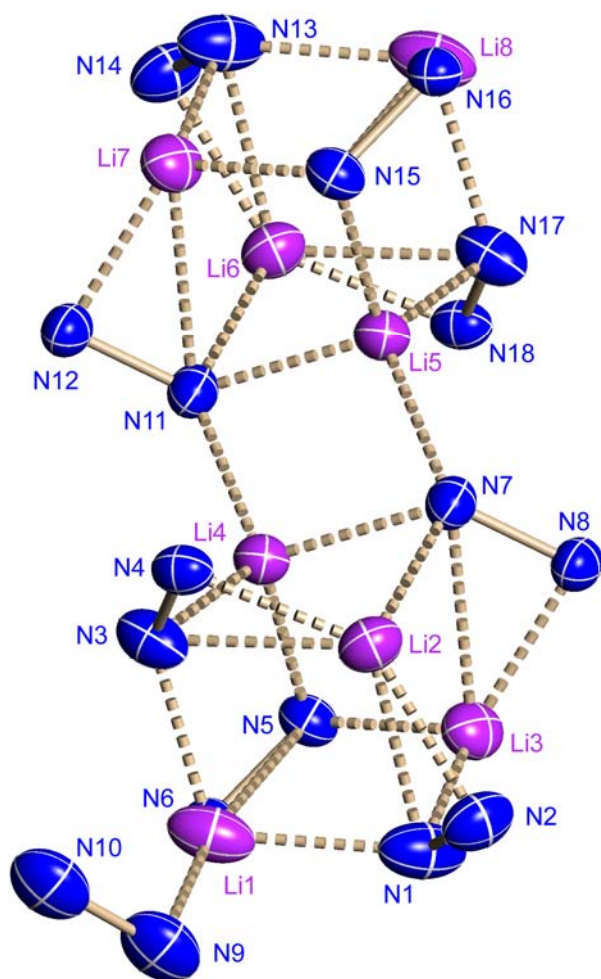


Abb. 8: Verbindung **1a** ohne C-Atome

gliedrigen Ring ($\text{Li}_4-\text{N}_{11}-\text{Li}_5-\text{N}_7$) miteinander verbunden (Abb. 8). Das Lithiumion, das dem verknüpfenden Lithiumion (Li_4) in der Fläche diagonal gegenübersteht (Li_1) hat eine end-on Adduktbindung zu einem Hydrazinmolekül ($\text{Li}_1-\text{N}_9 = 220 \text{ pm}$). Die zweite NH_2 -Einheit dieses Hydrazins verknüpft erneut die gleiche, dimere Kubaneinheit über einen Li–N-Kontakt. Die Li–N-Würfel sind stark verzerrt. Seitlich des Kubans werden *trans*-ständig an gegenüberliegenden $(\text{HN}-\text{N})\text{Li}$ -Einheiten durch side-on-Kontakte zwei dreigliedrige LiN_2 -Ringe gebildet. An der Bodenseite existiert ein derartiger dreigliedriger Ring aus den Atomen $(\text{HN}_5-\text{N}_6)\text{Li}_1$. Die obere Kante $(\text{HN}_3-\text{N}_4)\text{Li}_2$ bildet den fehlenden dreigliedrigen Ring des Kubans. Aufgrund dieser asymmetrischen Anordnung ist der $\text{Li}_4-\text{N}_{11}$ -Kontakt des Würfels

unbesetzt. Das Li₄-Kation hat somit formal die Dreifach-Koordination und sättigt sich durch Dimerenbildung zur Kante eines zweiten Würfels und Bildung des planaren, viergliedrigen Li₄–N₁₁–Li₅–N₇-Ringes ab. Der Li–N-Abstand beträgt 216 pm. Das Li₁-Ion hat im dreigliedrigen N₆–Li₁–N₅-Ring einen sehr großen Li₁–N₅-Abstand (271 pm). Dieser trägt stark zur Symmetrierniedrigung bei. Insgesamt bildet **1a** durch die Dimerenbildung der Würfel und der endständigen Li–NH₂–NH₂⋯Li-Kontakte im Kristall ein Polymer.

Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **1a** mit Standardabweichungen

Li–N-Abstände im Kuban		Li–N-side-on-Abstände	
N1–Li3	199,7(14)	N2–Li2	204(17)
N1–Li1	208(7)	N4–Li2	200(20)
N1–Li2	220(30)	N6–Li1	213(11)
N3–Li1	200(30)	N8–Li3	198(8)
N3–Li4	205(8)	Li–N-Abstände	
N3–Li2	221(3)	der Verknüpfung	
N5–Li2	194,8(2)	N7–Li5	216(3)
N5–Li4	200(40)	N11–Li4	216(3)
N5–Li1	271(8)		
N7–Li4	208,7(3)	N3–Li4–N7	103,2(3)
N7–Li2	211,1(9)	N3–Li4–N11	125(6)
N7–Li3	240(30)	N7–Li4–N11	108,5(3)

3.1.2 Ein Lithium-*N*-organylhydrazonid

Aus der Reaktion von *n*-Butyllithium und dem Arylhydrazon Me₂C=N–N(H)Ph konnte das Lithiumderivat **2** isoliert werden. Durch Umkristallisation aus THF wurden röntgentaugliche Kristalle erhalten. **2** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 9, Tab. 2). Die Kristallstruktur zeigt, dass die Verbindung **2** als Dimer vorliegt. Unerwartet ist die Kopf-Kopf-Dimerenbildung.

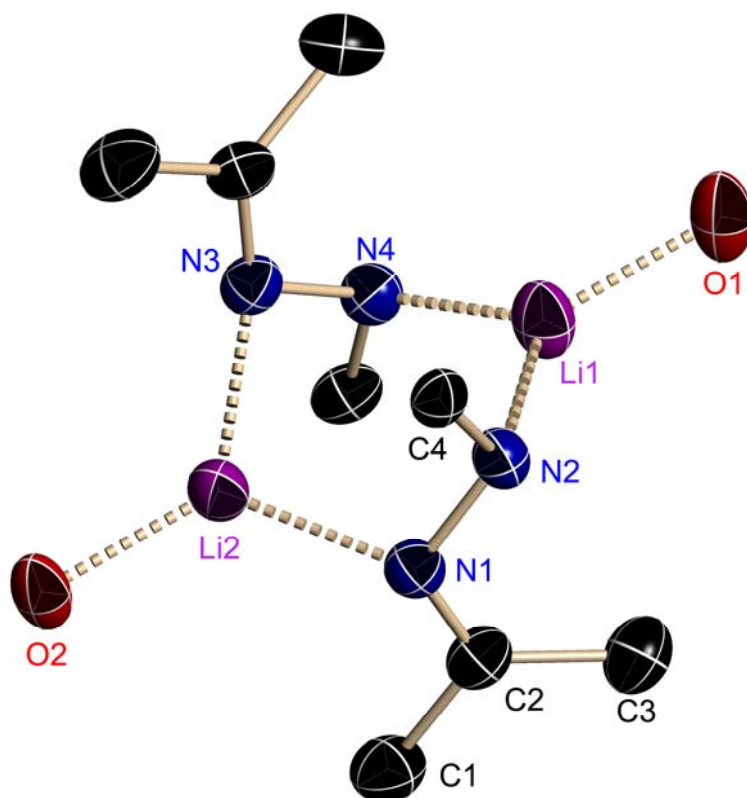


Abb. 9: Kristallstruktur der Verbindung 2, ohne Phenylkohlenstoffatome

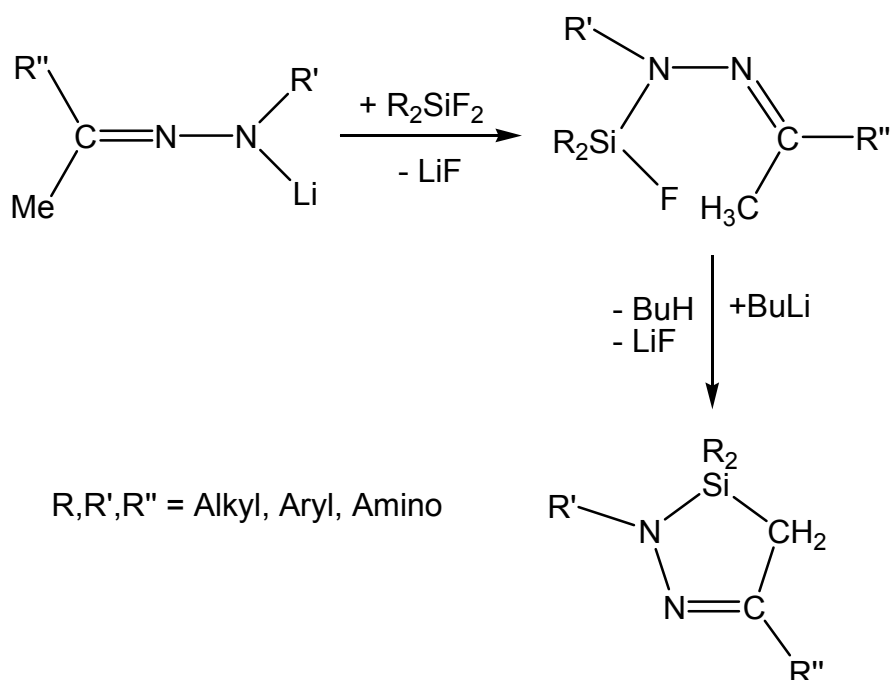
Der sechsgliedrige $(\text{LiNN})_2$ -Ring bildet eine Twist-Form mit planar umgebenen Lithiumionen und pyramidaler Geometrie der N-Atome. Li1 ist an den Stickstoffatomen N2 und N4 koordiniert. Die Winkelsumme $\Sigma^\circ(\text{N2}) = 334,2^\circ$ ist ca. 9° größer als die des $\Sigma^\circ(\text{N1}) = 344,5^\circ$. Der Lithiumkontakt der Stickstoffatome führt zu einer Streckung der $\text{C2}=\text{N1}$ -Bindung auf 129,5 pm und Verkürzung der benachbarten $\text{C1}-\text{C2}$ -Einfachbindung auf 149,5 pm. Die N–N-Bindungen sind mit 140 pm ca. 8 pm kürzer als berechnete N–N-Einfachbindungen (148 pm)^[126].

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 2 mit Standardabweichungen

C1–C2	149,5(2)	C1–N1–N2	116,41(14)
C2–N1	129,5(2)	C1–N2–Li2	117,42(14)
N1–N2	140,3(18)	N2–N1–Li2	110,72(12)
N2–C4	137,5(2)	C4–N2–N1	112,00(12)
N2–Li1	196,9(3)	C4–N2–N1	114,65(14)
Li1–O1	191,0(8)	N1–N2–Li1	107,51(13)
N4–Li1	196,7(3)	N4–Li1–O1	124,4(3)
N3–N4	140,0(19)	N4–Li1–N2	110,13(15)
N3–Li2	202,0(3)	N2–Li1–O1	125,4(3)
Li2–O2	189,7(3)		

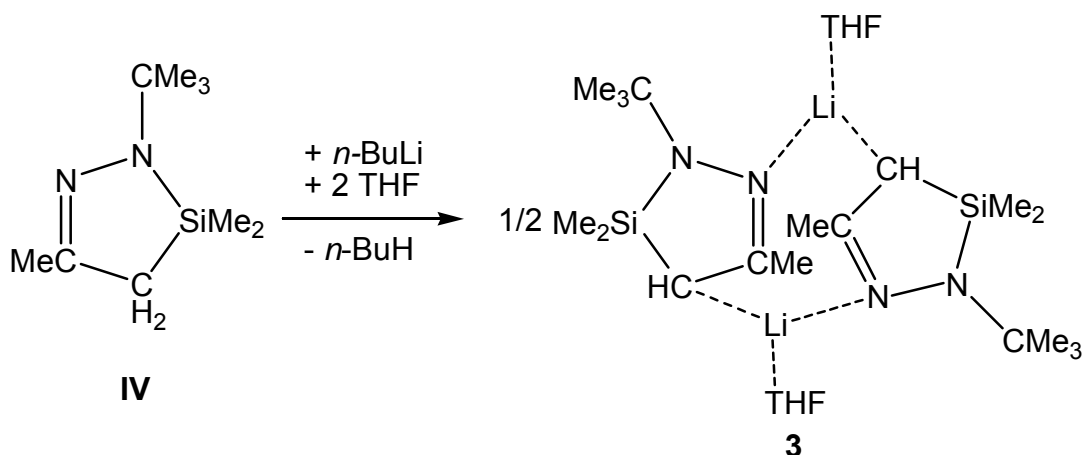
3.1.3 Lithiumsalz eines 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentens

Lithiumsalze wie z.B. Verbindung **2** reagieren mit Difluorsilanen unter Lithiumfluorid-
 abspaltung zu offenkettigen, monofluorsubstituierten Silylhydrazonen. Diese besitzen
 in der Methylgruppe, die zur C=N-Bindung α -ständig ist, ein genügend CH-acides
 Zentrum, das in der Reaktion mit lithiumorganischen Basen metallierbar ist. Die
 gebildeten Lithiumderivate sind thermisch instabil und reagieren in einer
 intramolekularen Cyclisierungsreaktion zu 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten
 (Schema 3).



Schema 3: Darstellung eines DSCPs

Auch nach dem Ringschluss sind die verbleibenden Allyl-Protonen acid und können
 metalliert werden (Gl. 22).



Gl. 22: Darstellung der Verbindung **3**

Kristallstrukturen lithierter 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene sind unbekannt. Es ist gelungen, aus THF Einkristalle zu isolieren, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen. **3** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 2 Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 10, Tab. 3).

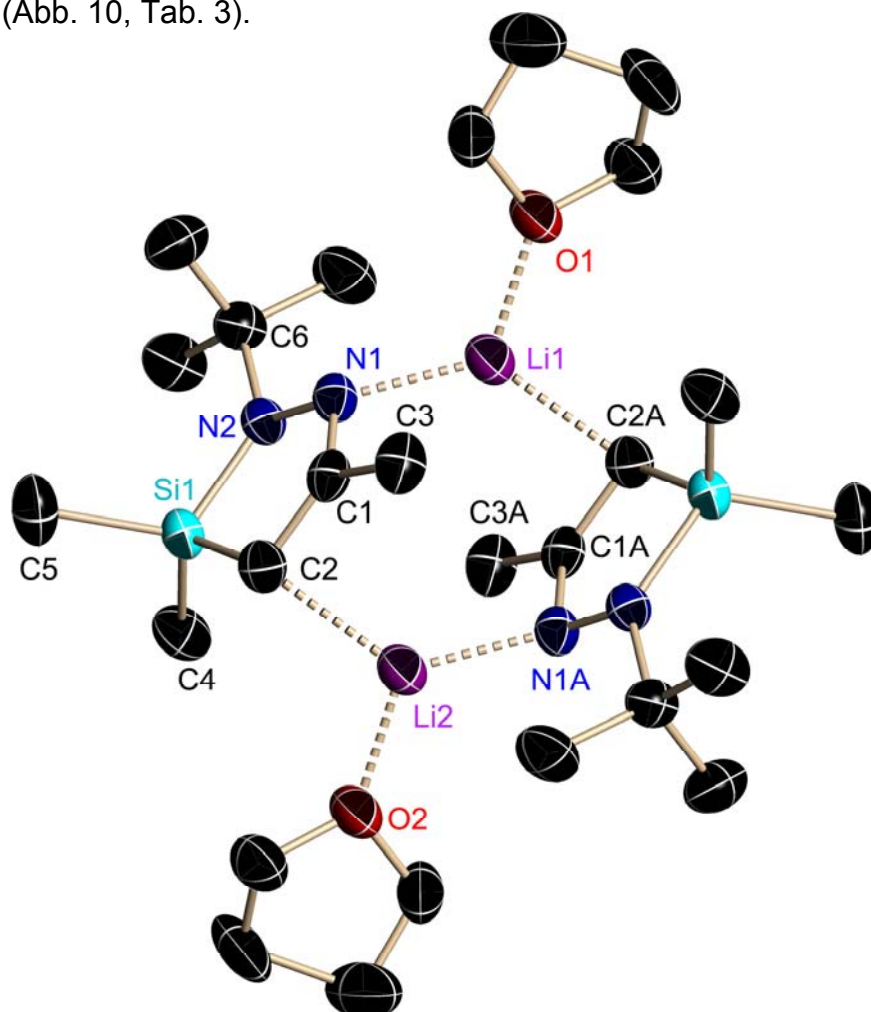


Abb. 10: Kristallstruktur des Lithiumderivats **3**

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3** mit Standardabweichungen

C1–N1	132,3(2)	O1–Li1–N1	119,65(16)	N1–C1–C2	120,86(14)
N1–N2	144,66(17)	O1–Li1–C2A	110,69(14)	N1–C1–C3	115,67(15)
N1–Li1	199,2(3)	N1–Li1–C2A	129,52(15)	C2–C1–C3	123,40(16)
Li1–O1	190,0(3)	C1–N1–N2	109,52(12)	C1–C2–Si1	105,60(12)
Li1–C2A	221,9(3)	C1–N1–Li1	108,28(14)	C1–C2–Li2	92,61(13)
C1–C2	141,2(2)	N2–N1–Li1	123,45(13)	Si1–C2–Li2	111,10(11)
C1–C3	151,0(2)	N1–N2–C6	112,38(12)		
Si1–N2	175,54(13)	N1–N2–Si1	111,90(9)		
Si1–C2	181,10(18)	C6–N2–Si1	129,59(11)		
N2–C6	147,0(2)				

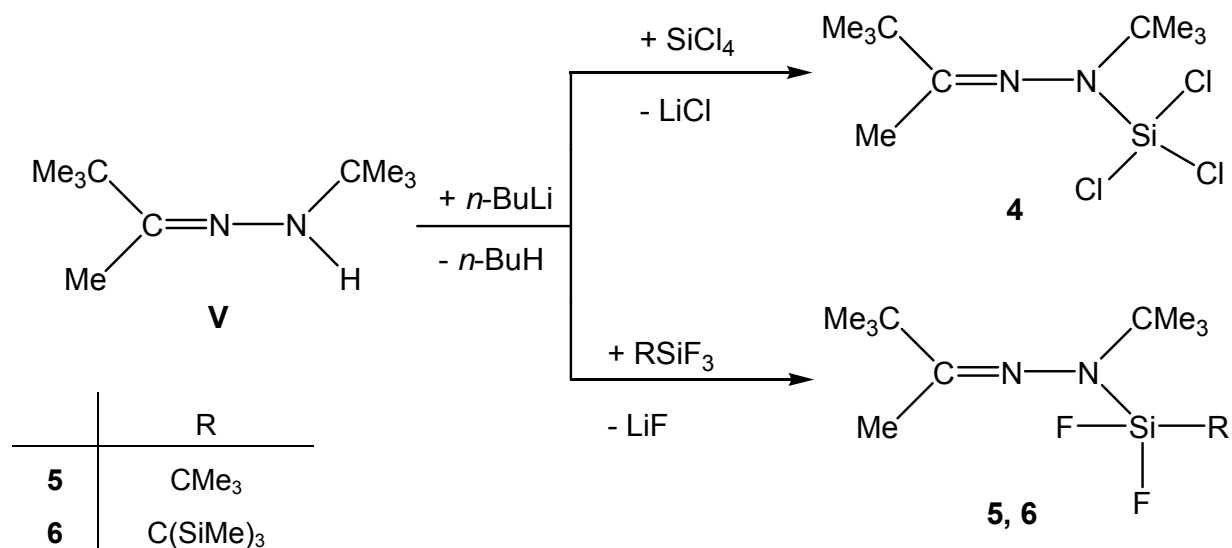
Der achtgliedrige (LiNCC)₂-Ring bildet eine leichte Twist-Form mit planar umgebenen Lithiumionen $\Sigma^\circ(\text{Li1}) = 359,86^\circ$, trigonal pyramidal umgebenem Stickstoffatom $\Sigma^\circ(\text{N1}) = 341,2^\circ$, planar umgebenem Kohlenstoffatom $\Sigma^\circ(\text{C1}) = 359,93^\circ$ und einem tetraedrisch umgebenen Kohlenstoffanion.

Das Li-Kation hat elektrostatischen Kontakt zum Methinkohlenstoff. Die CH⁻-Einheit bewirkt einen ungewöhnlich kurzen C–C-Einfachbindungsabstand von 141,2 pm im Vergleich zu einer berechneten C–C-Einfachbindung (154 pm)^[126]. Das durch den Li-Kontakt positiv polarisierte Stickstoffatom N1 führt wiederum zu einer Streckung der C=N-Doppelbindung, berechneter Wert 122 pm^[126], hier gefundener Wert 132 pm. Das Stickstoffatom N1 ist positiv polarisiert. Der Hydrazonstickstoff N2 hat eine Winkelsumme von 353,87° und ebenfalls keine planare Umgebung. Die trigonal pyramidale Umgebung des Stickstoffatoms N1 wird durch den Li–N-Kontakt (199,1 pm) hervorgerufen.

Im Vergleich zu einem neutralen 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten^[63] wird die N–N-Bindung um ca. 4 pm gestreckt, während die C1–C2-Bindung um ca. 6 pm gestaucht wird.

3.2 Umsetzung eines *N*-Organylhydrazons mit Fluor- und Chlorsilanen

NH-funktionelle Organylhydrazone können mit lithiumorganischen Reagenzien metalliert und anschließend mit Chlor- oder Fluorsilanen substituiert werden (Gl. 23).



Gl. 23: Umsetzung eines *N*-Organylhydrazons mit Fluor- und Chlorsilanen

Die Verbindungen **4** und **5** sind hydrolyseempfindlich. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5** treten die Protonen mit einer $^5J_{\text{HF}}$ -Kopplung von 0,05 Hz bei 1,63 ppm in der Form eines Triplets in Resonanz. Die H-Atome der Methylgruppe der Imingruppierung spalten mit einer $^6J_{\text{HF}}$ -Kopplung von 1,12 Hz bei 1,94 ppm zu einem Triplett auf. Der Einfluss der großen Substituenten am Iminkohlenstoffatom und am Stickstoffatom bewirkt eine Kopplung über den Raum.

Die Verbindung **6** wird in mäßigen Ausbeuten um 8 % erhalten und ist schwer von der Ausgangssubstanz zu trennen. Durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan kann **6** aufgereinigt werden.

3.2.1 Kristallstruktur der difluorfunktionellen Verbindung 6

Von Verbindung **6** wurden Einkristalle aus *n*-Hexan gezogen und röntgenstrukturanalytisch untersucht. **6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Abb. 11, Tab. 4).

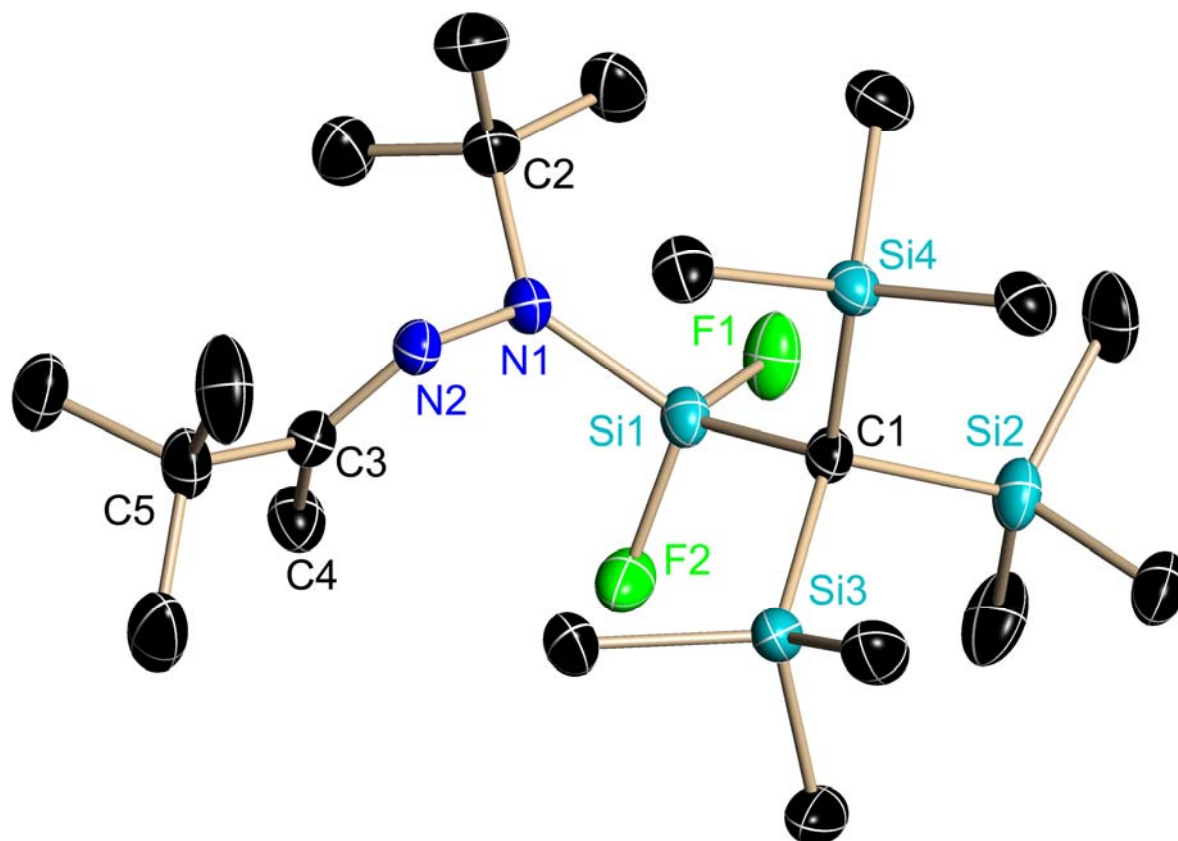


Abb. 11: Kristallstruktur von **6**

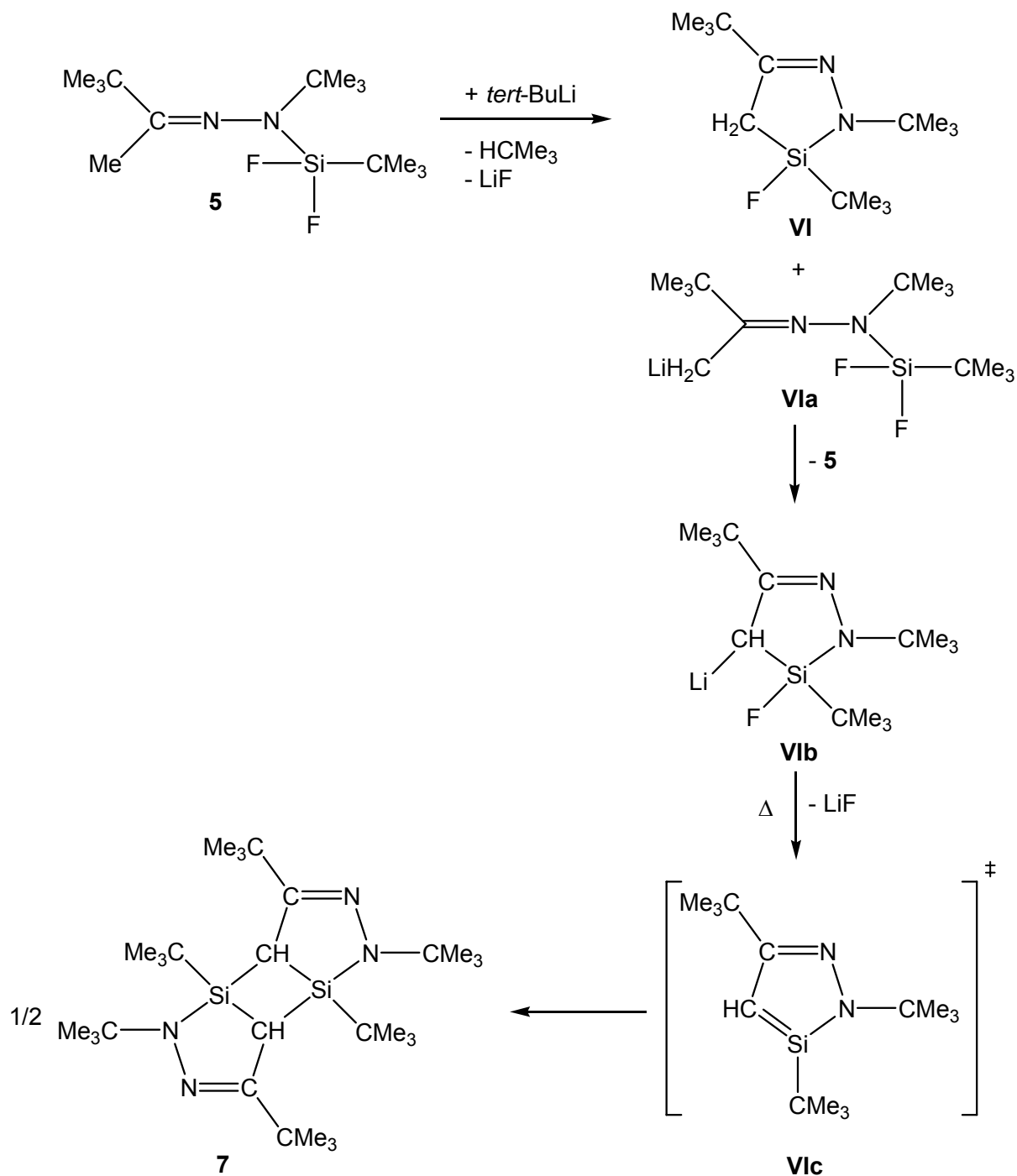
Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **6** mit Standardabweichungen

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

Die gefundenen Bindungslängen entsprechen den Erwartungen. Die C=N-Doppelbindung ist mit 128,4 pm etwas aufgeweitet (Literaturwert: 122 pm)^[126]. Das N1-Stickstoffatom und das C3-Kohlenstoffatom haben eine planare Umgebung.

3.2.2 Synthese eines dimeren 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens

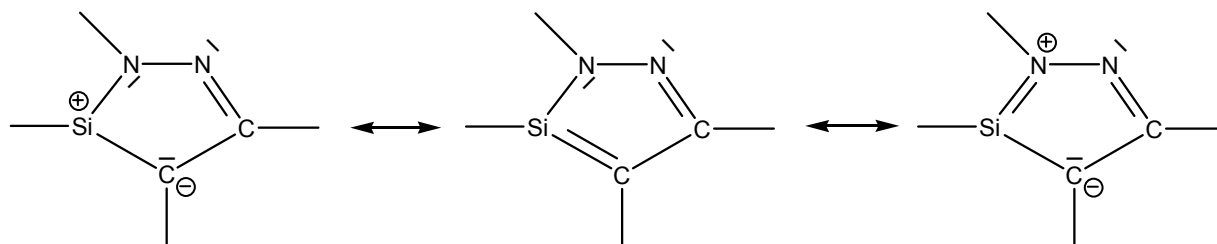
Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, können fluorfunktionelle Verbindungen wie **5** unter intramolekularer Lithiumfluorid-Eliminierung cyclisiert werden. Um eine Substitution am Siliciumatom durch das Organylanion zu vermeiden, wird hier die Base *tert*-Butyllithium zur Metallierung eingesetzt (Schema 4).



Schema 4: Synthese der Verbindung **7**

Da die benachbarte SiF-Gruppe die Acidität der Protonen erhöht, konnte das fluorfunktionelle DSCP **VI** nicht isoliert werden. Das in Lösung noch vorhandene lithiierte Fluorsilylhydrazon **Vla** metalliert **VI**.

Unter den angewendeten Reaktionsbedingungen gelang eine Isolierung des intermediären Diazasilacyclopentadiens **VIc** trotz des Substituenten *tert*-Butyl, der kinetisch die Stabilität erhöht, und der Mesomeriemöglichkeiten des 6 π -Systems, nicht (Schema 5).



Schema 5: Mesomeriemöglichkeiten des 6 π -Systems

Die Reaktion verläuft analog zur Bildung des von MÄRKL und HOFMEISTER^[127] in einer Chlorwasserstoffeliminierung aus 1-Chlor-1-sila-2,4-cyclohexadien synthetisierten dimeren Silabenzols. Als Reaktionsprodukt konnte der Tricyclus **7** isoliert werden. Die Formulierung des Reaktionsweges nach Schema 4 wird durch einen massenspektroskopischen Befund erhärtet. Das EI-Spektrum zeigt als Basispeak das Fragmentation $[1/2 M]^+$.

3.2.2.1 Kristallstruktur des Tricyclus 7

Der dargestellte Tricyclus **7** bildet farblose Kristalle. Aus *n*-Hexan konnten Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gezogen werden. **7** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pccn* mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 12, Tab. 5).

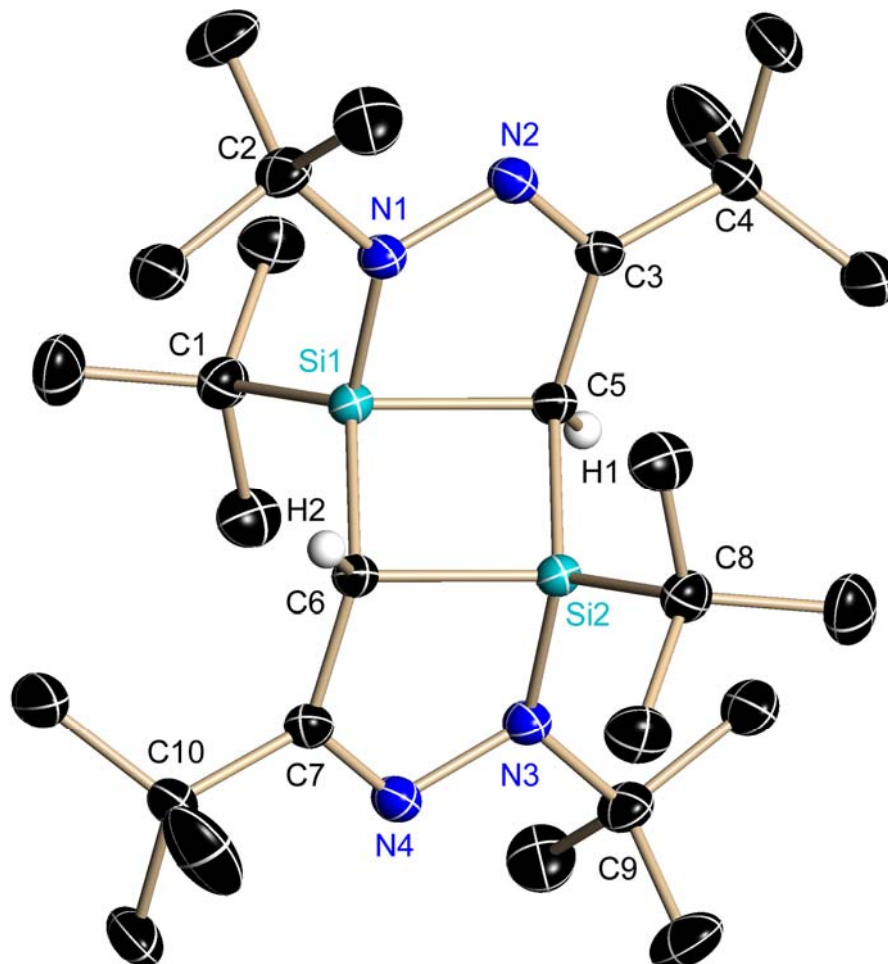


Abb. 12: Kristallstruktur von Verbindung **7**

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **7** mit Standardabweichungen

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

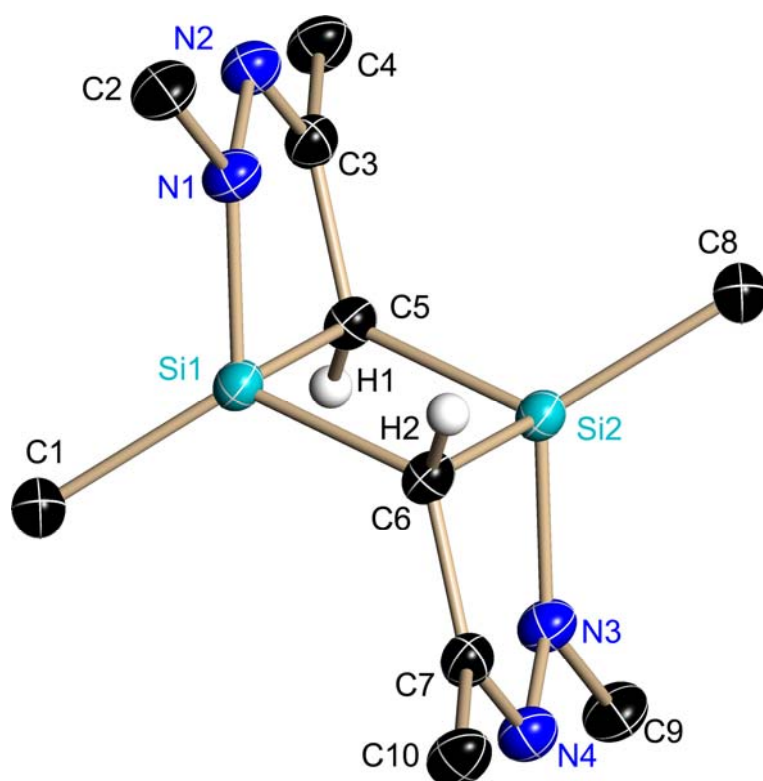


Abb. 13: Tricyclus 7 ohne Methylkohlenstoffatome

Die Kristallstruktur zeigt, dass die Verbindung **7** im Kristall in der *trans*-Form vorliegt. Im Gegensatz zu den bekannten *N*-Alkyl-Tricyclen^[63,66], die in der *cis*-Form auskristallisieren.

Der von den Atomen Si1–C5–Si2–C6 gebildete viergliedrige Ring verbindet die beiden DSCP-Ringe miteinander (Abb. 13). Der Winkel Si1–C5–Si2 ($83,89^\circ$) unterscheidet sich um etwa 13° vom C5–Si1–C6-Winkel ($96,11^\circ$). Der viergliedrige Ring ist somit exakt planar.

Die fünfgliedrigen Ringe sind leicht gegeneinander versetzt und nicht planar. Die Winkelsumme des Si1–N1–N2–C3–C5-Ringes beträgt $534,83^\circ$ und ist kleiner als die eines planaren Fünfecks (540°).

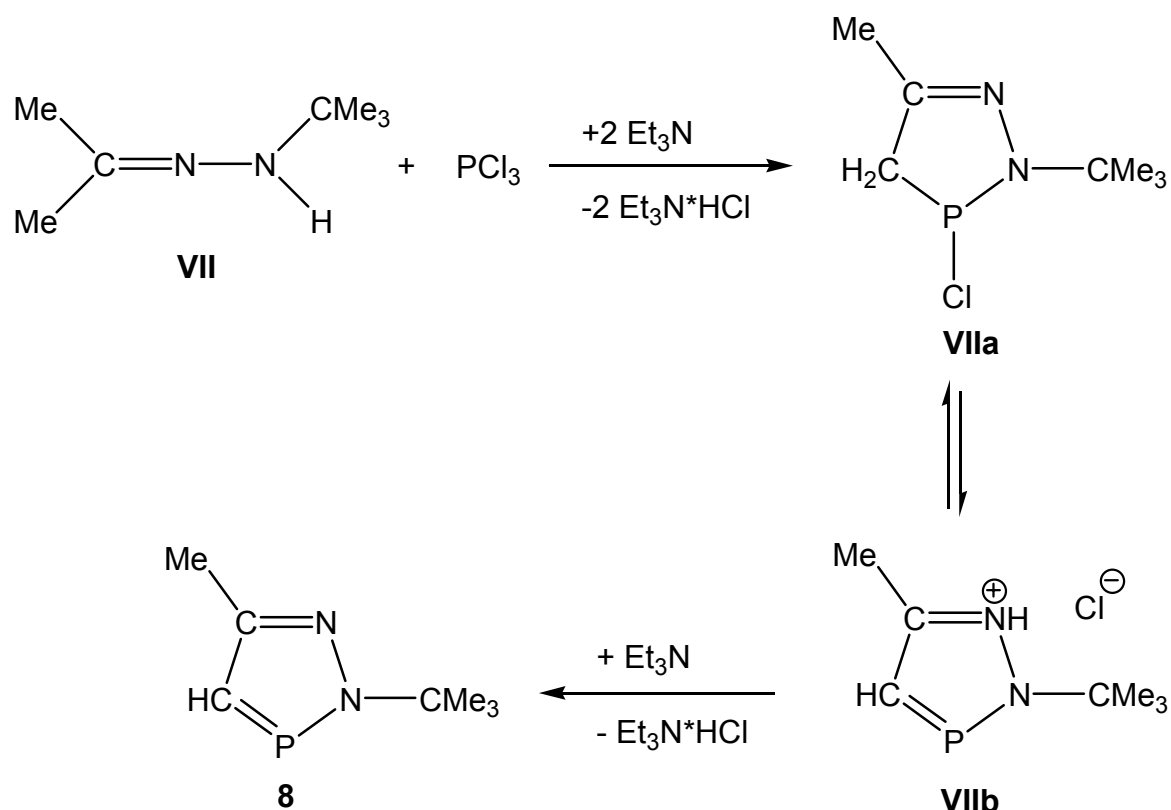
Die Winkel zwischen den Ebenen des vier- und des fünfgliedrigen Ringes am Silicium- und am Kohlenstoffatom unterscheiden sich. Der N1–Si1–C6-Winkel wurde mit $106,32^\circ$ gefunden und ist kleiner als die Winkel am Siliciumatom der bekannten, *cis*-kristallisierenden *N*-Alkyl-Tricyclen ($114,5^\circ$ ^[63] bzw. $112,3^\circ$ ^[66]). Der C3–C5–Si2-Winkel ist hingegen mit $125,22^\circ$ um etwa 8° bzw. 10° größer als die Winkel der bekannten *N*-Alkyl-Tricyclen ($114,8^\circ$ ^[63], $116,9^\circ$ ^[66]).

Die endocyclischen C–C-, N–N- sowie Si–N-Bindungsabstände sind gegenüber den berechneten Bindungsabständen verkürzt. Die C=N-Doppelbindungsabstände ($128,9\text{ pm}$) sind um ca. 7 pm gegenüber einem berechneten C=N-Doppelbindungsabstand (122 pm)^[126] gestreckt.

3.3 Darstellung eines 1,2-Diaza-3-phospha-3,5-cyclopentadiens

Die Synthese von Diazaphosphorsystemen ist über die Umsetzung von PCl_3 und $\text{Et}_2\text{N-PCl}_2$ mit in 4-Stellung substituierten, lithiierten DSCP möglich^[61].

Der schrittweise Aufbau von 1,2-Diaza-3-phospha-3,5-cyclopentadienen wird von SCHMIDTPETER beschrieben^[128]. Sie sind leicht zugänglich über die Kondensationsreaktion von PCl_3 mit *N*-Organylhydrazonen. Im hier gezeigten Beispiel kann das Zwischenprodukt **VIIa** durch die ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert werden. Bei weiterer Zugabe einer Base entsteht unter Hydrochloridabspaltung das 1,2-Diaza-3-phospha-3,5-cyclopentadien **8** (Schema 6).



Schema 6: Darstellung des 1,2-Diaza-3-phospha-3,5-cyclopentadiens **8**

Im ^{31}P -NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung kann das Zwischenprodukt **VIIa** mit einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 23,94 Hz und einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 22,94 Hz bei 124,16 ppm als Pseudotriplett (Dublett vom Dublett) zugeordnet werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum treten die Protonen der CH_3 -Gruppen der *tert*-Butylgruppe am Stickstoffatom bei 2,07 ppm in Resonanz. Die H-Atome der einzelnen Methylgruppe spalten mit einer $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 1,71 Hz und einer $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 0,52 Hz zu einem Dublett vom Dublett auf. Das Wasserstoffatom der CH-Gruppe spaltet mit

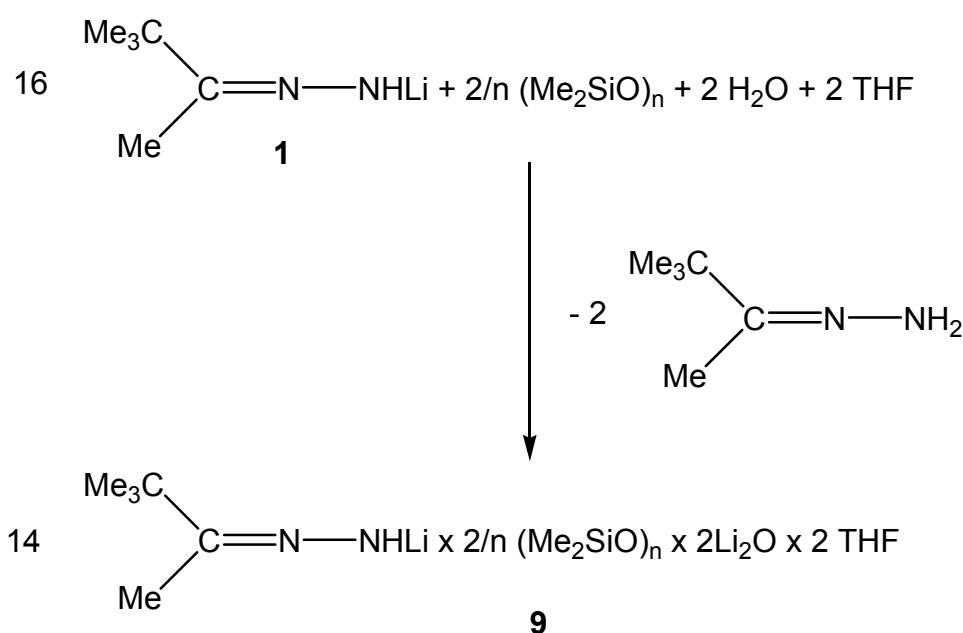
einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 43,22 Hz und einer $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 0,52 Hz zu einem Dublett vom Quartett auf.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt, dass die Kohlenstoffatome der Verbindung **8** mit dem Phosphoratom in Kopplung stehen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet das Signal des Phosphors mit einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 43,22 Hz bei 219,94 ppm zu einem Dublett auf.

3.4 Umsetzungen von *N*-Organylhydrazonen mit Siloxanen^[125]

3.4.1 Bildung eines Lithium-hydrazonid-clusters, $\text{C}_{96}\text{H}_{210}\text{Li}_{18}\text{N}_{28}\text{O}_6\text{Si}_2$

Nach wiederholter Synthese von **1** wurden im Reaktionsgefäß Kristalle erhalten, die nach röntgenstrukturanalytischer Charakterisierung in der Reaktion von **1** durch partielle Hydrolyse mit Siliconfett entstanden waren (Gl. 24).



Gl. 24: Synthese des Lithium-hydrazonid-clusters **9**

3.4.1.1 Kristallstruktur des Lithium-hydranonid-clusters, $C_{96}H_{210}Li_{18}N_{28}O_6Si_2$

Verbindung **9** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Der polymere, aus $(LiNH)_4$ -Kubanen bestehende Aufbau der Verbindung **1a** wird durch den Einschub von Dilithiumoxid (Li_2O), gebildet durch partielle Hydrolyse, aufgebrochen. Das zweite Hydranonmolekül des zweiten und dritten Kubans des Tetramers wird jeweils durch eine Me_2SiO -Siliconeinheit des Schliffettes ersetzt. Somit besteht der Cluster aus zwei endständigen $(LiNH)_4$ -Kubanen, die über $Li-O-Li$ bzw., ausgehend vom Kuban, über $N-Li-N$ -Kontakte mit den mittleren Hydranoniden und der Me_2SiO -Gruppe verbunden sind. Außer zwei aus den $(LiNH)_4$ -Würfeln gebundenen THF-Molekülen enthält die monomere Zelle noch vier gebundene THF-Moleküle (Abb. 14).

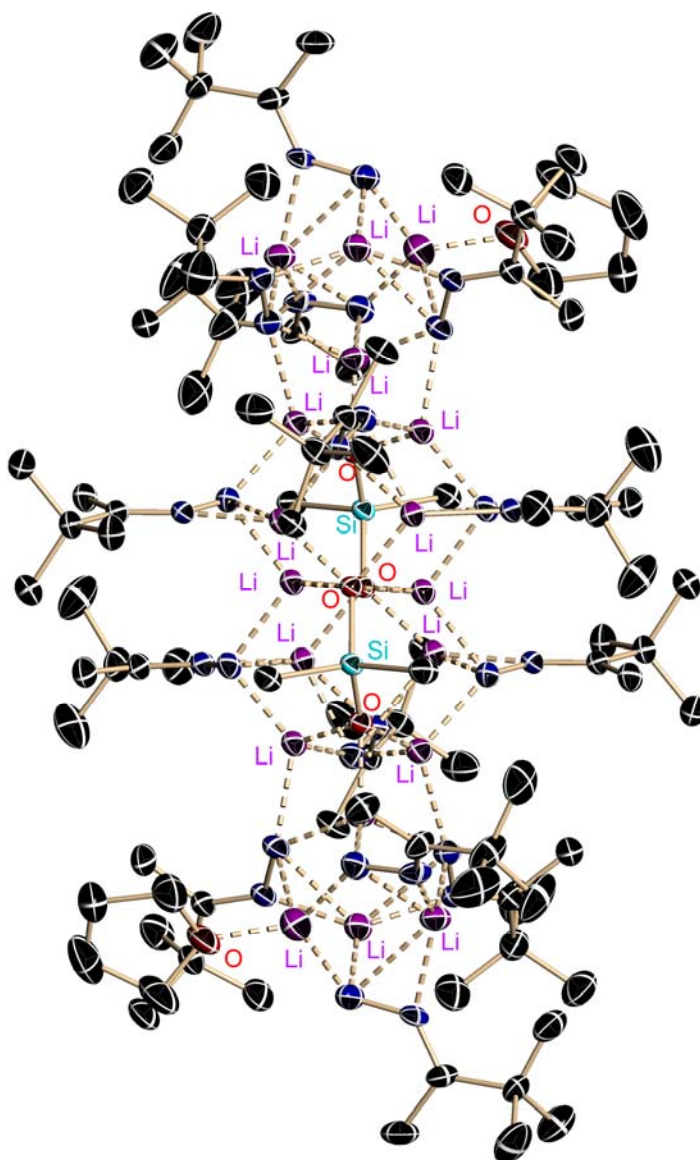


Abb. 14: Kristallstruktur der Verbindung **9**

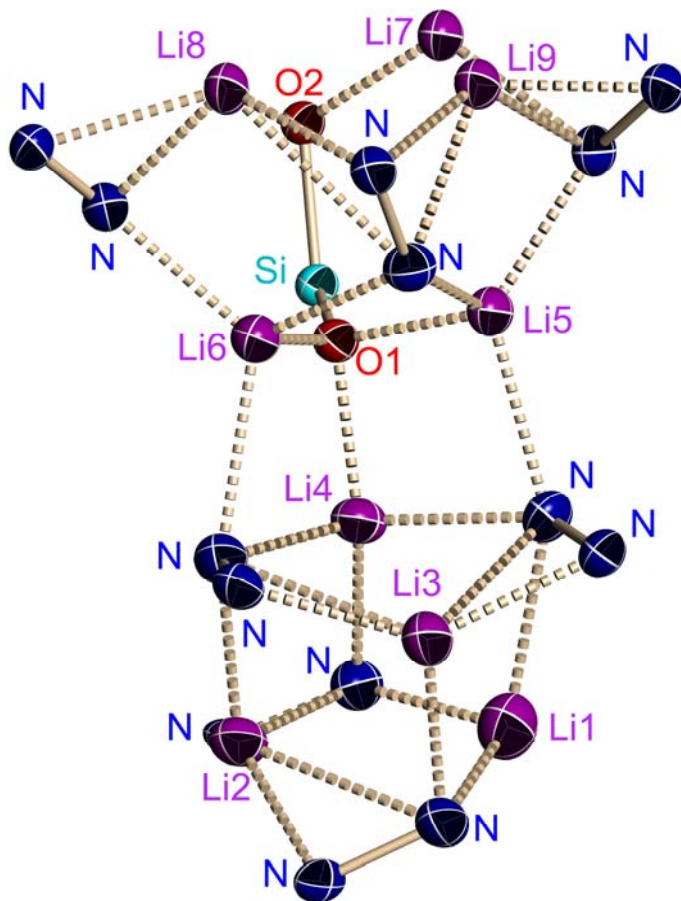
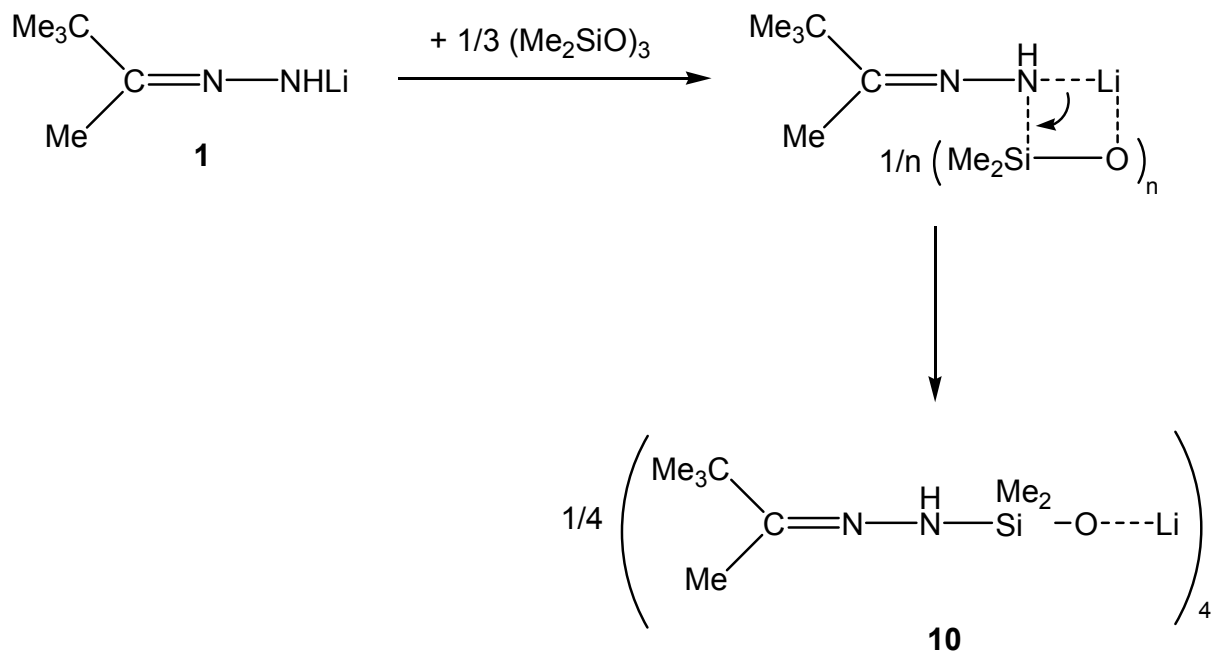


Abb. 15: Asymmetrische Einheit von **9**

Die Abbildung 15 zeigt die asymmetrische Einheit der Verbindung **9**. Die unterschiedlichen Kontakte der Lithiumionen im Cluster (Li–N: 199 - 235 pm, Li–O: 186 - 200 pm) verursachen einen verzerrten Aufbau der $(\text{LiNH})_4$ -Würfel und im mittleren Teil des Clusters die Ausbildung verzerrter hexagonaler Prismen. Verbindung **9** ist nach bisherigem Kenntnisstand die bisher größte Clusterverbindung bestehend aus LiN- und LiO-Bausteinen.

3.4.2 Synthese eines tetrameren Lithium-siloxi-hydrzonids

Der leichte Austausch eines Hydrazons gegen eine Siloxaneinheit bei der Bildung des Lithiumclusters **9** führte dazu, eine derartige Reaktion stöchiometrisch durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde **1** nach Schema 7 mit dem Tricyclus $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ umgesetzt. Nach bekanntem Vierzentrenmechanismus entstand in nahezu quantitativer Reaktion das Lithium-siloxi-hydrzonid **10** (Schema 7).



Schema 7: Darstellung des tetrameren Lithium-siloxi-hydrzonids **10**

Die harte Lewis-Säure Li^+ orientiert sich an die harte Base Sauerstoff und der weichere Stickstoff an das weichere Si-Atom.

3.4.3 Kristallstruktur des tetrameren Lithium-siloxi-hydranonids **10**

Verbindung **10** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle und bildet im Kristall ein Li–O-Kuban. Das Lithiumion sättigt seine Koordinationssphäre durch einen weiteren Kontakt zu einem Iminstickstoffatom einer Hydrzoneinheit ab (Abb. 16, Tab. 6).

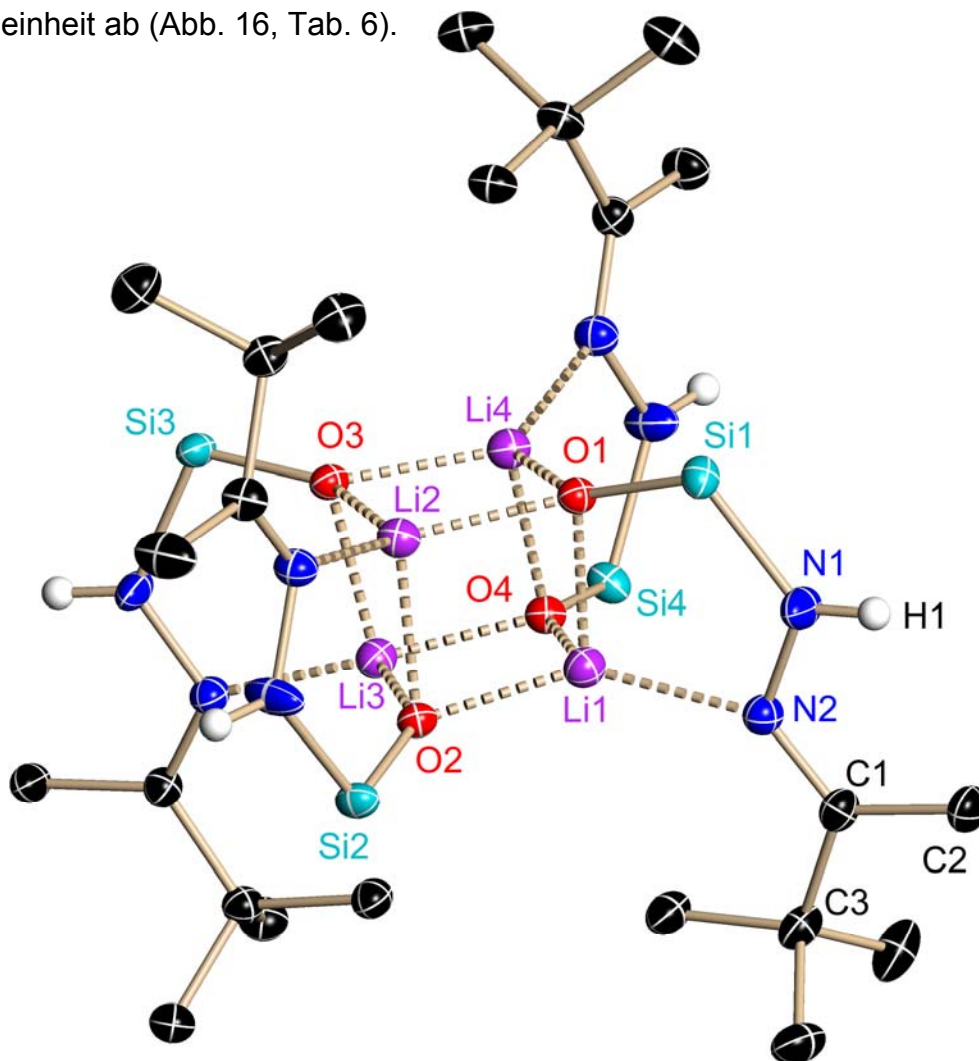


Abb. 16: Kristallstruktur des Lithium-siloxi-hydranonids **10** ohne Me-Gruppen am Si-Atom

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **10** mit Standardabweichungen

Li–O	192,9 - 200,1	C1–N2–N1	118,94(14)	Si1–O1–Li1	107,92(10)
Si–O	158,6 - 158,7	C1–N2–Li1	136,83(15)	Li4–O1–Li1	82,81(12)
Si–N	175,3 - 175,8	N1–N2–Li1	104,18(13)	Li2–O1–Li1	83,40(12)
N–N	138,2 - 138,4	O1–Si1–N1	108,39(7)	N2–N1–Si1	122,74(12)
C–N	128,3 - 128,7	Si1–O1–Li4	140,66(11)	N2–N1–H1	114,0(16)
N–Li	208,1 - 208,7	Li4–O1–Li2	79,77(13)	Si1–N1–H1	123,2(16)
N–H	84 - 88				

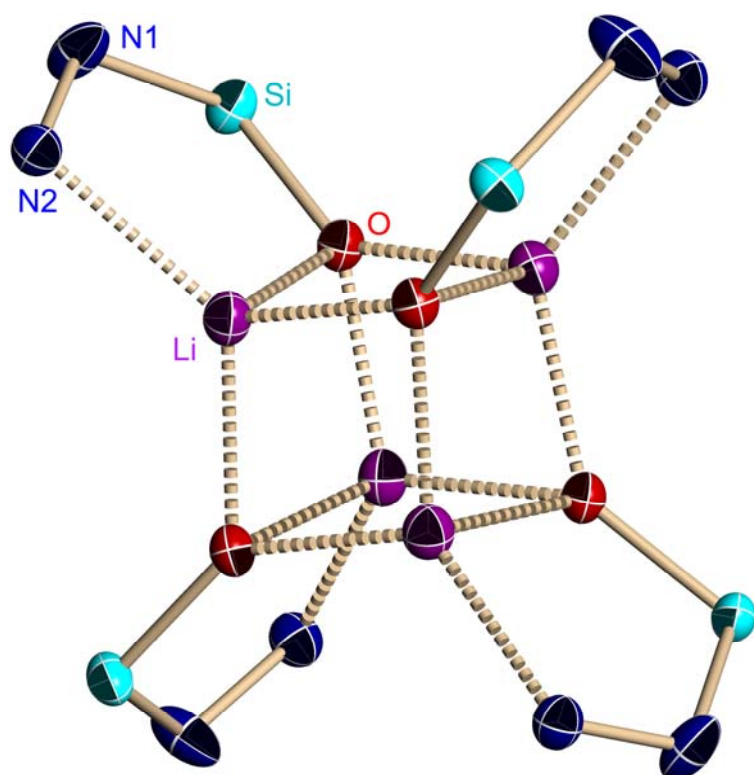


Abb. 17: Kristallstruktur von **10** ohne C-Atome

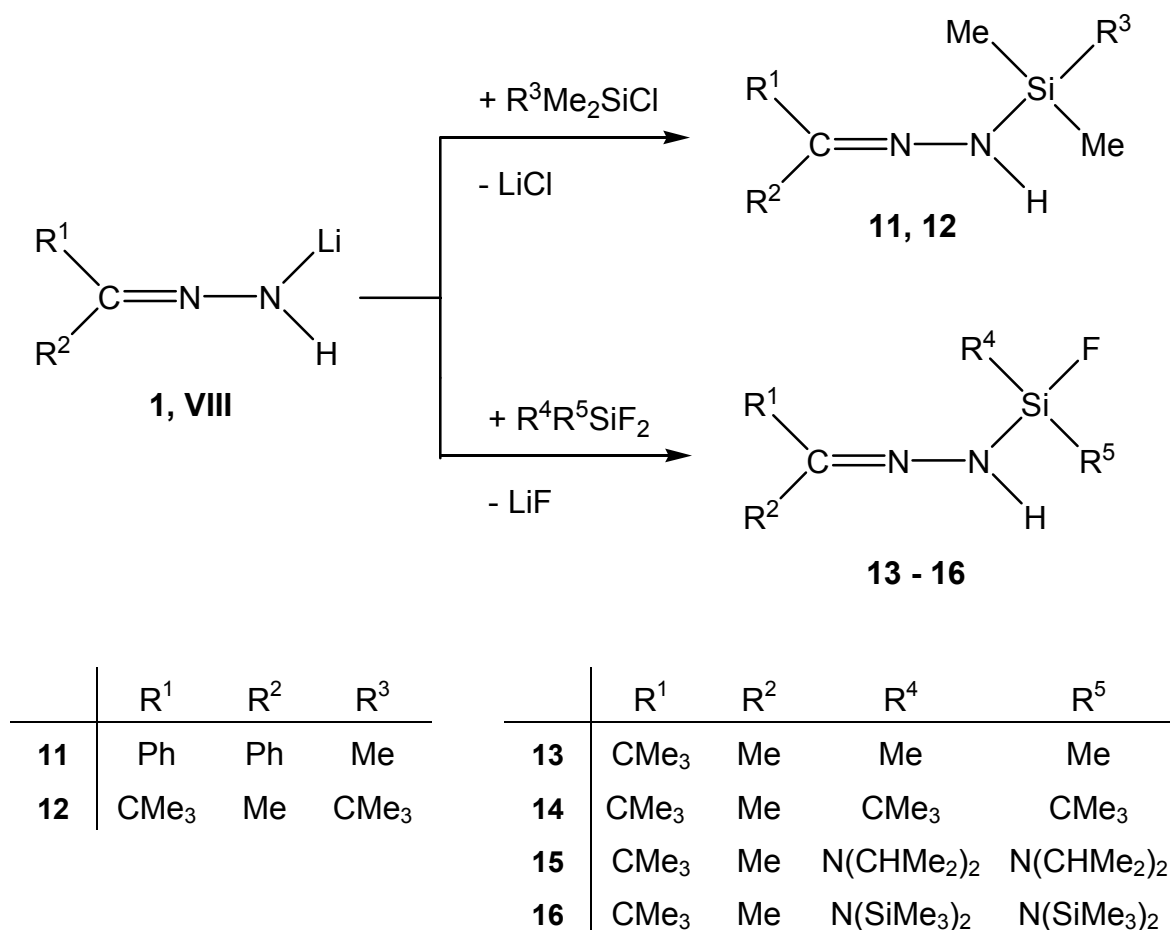
von 84 - 88 pm gefunden. Die Stickstoffatome sind planar umgeben ($\Sigma^\circ\text{N1} = 359,94^\circ$, $\Sigma^\circ\text{N2} = 359,95^\circ$).

Die Abbildung 17 zeigt die Kristallstruktur von **10** ohne C-Atome. Im Kuban variieren die Li–O-Abstände von 192,9 - 200,1 pm. Die Si–O-Abstände (175,3 - 175,8 pm) sind im erwarteten Bereich. Die N–N-Einfachbindungen werden von 138,2 - 138,4 pm gemessen und sind im Vergleich zu berechneten N–N-Einfachbindungen (148 pm)^[126] extrem kurz. Die C=N-Doppelbindungen (128,3 - 128,7 pm) sind durch den Li–N-Kontakt aufgeweitet. Die N–H-Bindungsabstände wurden

3.5 Darstellung acyclischer und cyclischer Silylhydrazone

3.5.1 NH-funktionelle acyclische Silylhydrazone

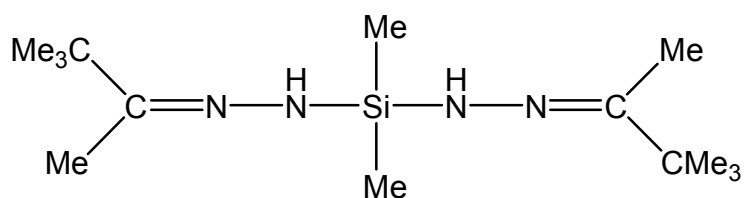
Werden statt der *N*-Organylhydrazone unsubstituierte, NH₂-funktionelle Hydrazone des Typs R₂C=N–NH₂ eingesetzt, so können durch Monolithierung mit Lithiumorganylen und folgender Umsetzung mit Halogensilanen NH-funktionelle Silylhydrazone dargestellt werden. Beim Einsatz von Difluorsilanen entstehen NH- und fluorfunktionelle Produkte (Gl. 25). Im Gegensatz zu SiCl–NH- und SiBr–NH- neigen die entsprechenden SiF–NH-Verbindungen aufgrund der starken Si–F-Bindung nicht zur Halogenwasserstoff-Kondensation.



Gl. 25: Darstellung von Silylhydrazonen

Das NH-Protonensignal findet sich bei den Verbindungen **11-15** im ^1H -Resonanzspektrum bei 4,5 bis 6 ppm. Das NH-Protonensignal der Verbindung **16** spaltet bei 0,61 ppm zu einem Dublett auf. Der Siliciumsubstituent von **11-15** übt auf das Wasserstoffatom im Vergleich zu *N*-Organyl-substituierten Verbindungen kaum eine Hochfeldverschiebung aus. Das ungesättigte C=N-Kohlenstoffatom zeigt im ^{13}C -Spektrum Resonanzsignale um 150 ppm, während das Signal bei vergleichbaren silylierten Organylhydrazonen auf ca. 170 ppm verschoben ist. Das Kohlenstoffatom ist demnach weniger stark abgeschirmt. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt im Vergleich zu *N*-Organyl-substituierten Verbindungen keine größeren Veränderungen.

Bei der Synthese der Verbindung **13** entstand trotz geringem Silanüberschuß die Bis(hydrazono)silan-Verbindung **17** als Nebenprodukt (Abb. 18).



17

Abb. 18: Verbindung 17

3.5.1.1 Kristallstruktur des NH-funktionellen Silylhydrazons **11**

Einkristalle der Verbindung **11** wurden durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan zur Röntgenstrukturanalyse isoliert. **11** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 19, Tab. 7).

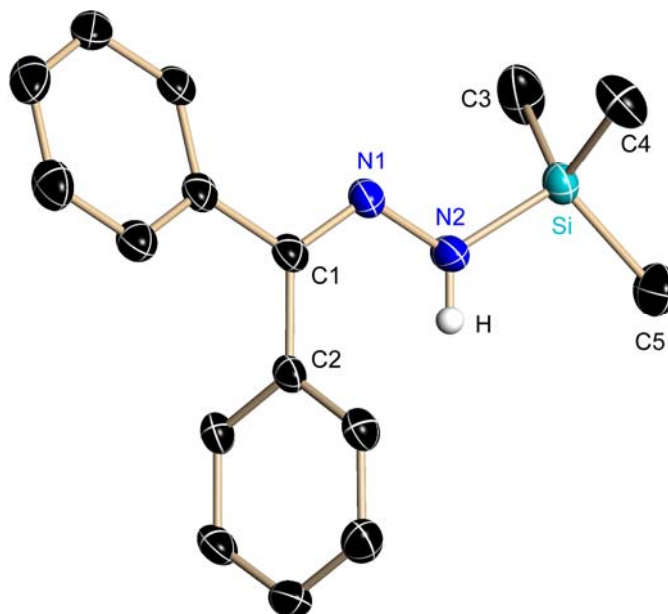


Abb. 19: Kristallstruktur der Verbindung **11**

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **11** mit Standardabweichungen

Si–C3	185,12(19)	N1–C1–C6	118,11(14)
Si–N2	173,88(15)	N1–C1–C2	123,02(14)
N1–N2	137,40(19)	C6–C1–C2	118,87(13)
C1–N1	129,1(2)		
C1–C2	150,2(2)		

Die Si–C3-Bindung (185,12 pm) sowie die Si–N2-Bindung (173,88 pm) sind mit ca. 3 pm bzw. ca. 6 pm gegenüber berechneten Einfachbindungsabständen (Si–C: 188 pm; Si–N: 180 pm)^[126] etwas verkürzt. Die N1–N2-Einfachbindung ist mit 137,40 pm um etwa 10 pm kürzer als der Literaturwert von 148 pm^[126]. Die C1–C2-Bindungslänge wurde mit 150,2 pm gefunden und ist um 4 pm gegenüber dem berechneten Bindungsabstand verkürzt. Die C=N-Doppelbindung (129,1 pm) ist um 7 pm gestreckt. Die Winkelsumme am Kohlenstoff C1 beträgt $\Sigma^\circ(\text{C1}) = 360^\circ$, somit hat dieser Kohlenstoff eine planare Umgebung.

3.5.1.2 Kristallstruktur des fluor- sowie NH-funktionellen Silylhydrazons **14**

Die Verbindung **14** wurde von C. DROST aus dem Arbeitskreis KLINGEBIEL synthetisiert^[129]. Durch Umkristallisation ist es gelungen, aus *n*-Hexan Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse zu isolieren. **14** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 20, Tab. 8).

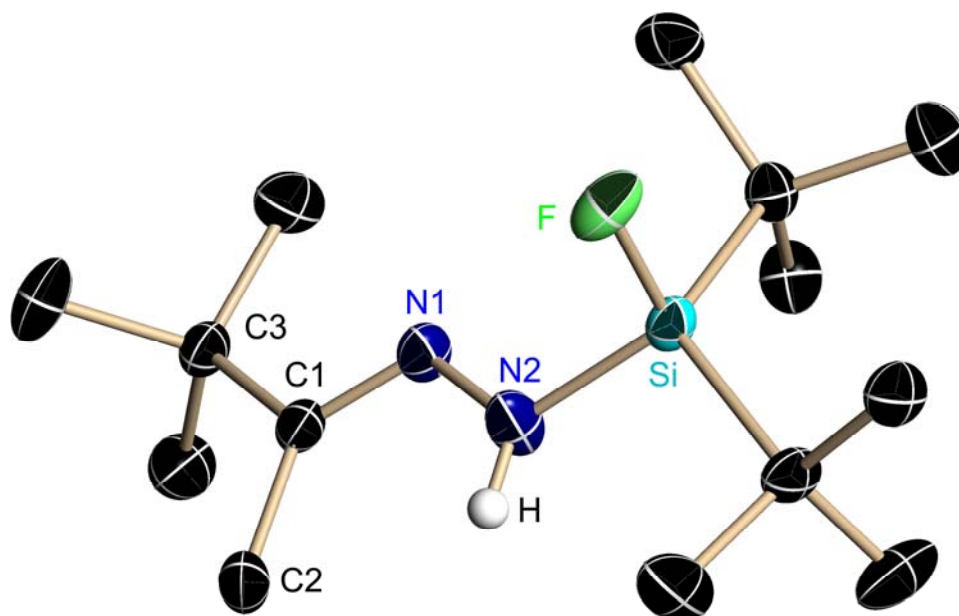


Abb. 20: Kristallstruktur der Verbindung **14**

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **14** mit Standardabweichungen

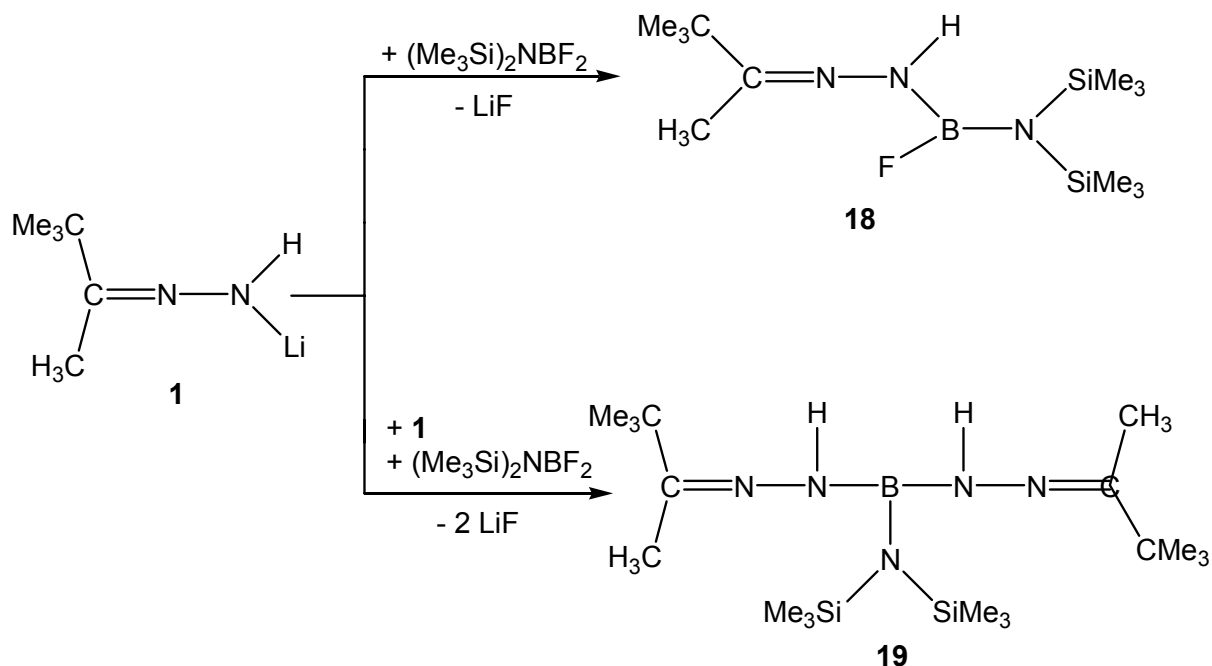
Si–F	160,97(11)	C4–Si–C5	119,96(7)
Si–N2	170,72(14)	N1–N2–Si	120,66(10)
N2–H	79,7(19)	N1–N2–H	117,4(14)
N2–N1	139,54(17)	Si–N2–H	121,9(14)
N1–C1	127,91(19)	C1–N1–N2	118,12(12)
C1–C2	150,1(2)	N1–C1–C2	123,93(13)
C1–C3	152,4(2)	N1–C1–C3	117,45(12)
		C2–C1–C3	118,62(12)

Die Si–F- sowie die Si–N2-Bindungen sind im Vergleich zu den berechneten Bindungsabständen (Si–F: 170 pm, Si–N: 180 pm)^[126] mit 160,97 pm bzw. 170,72 pm unerwartet stark verkürzt. Der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppen am Siliciumatom bedingt eine starke Aufweitung des C4–Si–C5-Winkels (119,96°). Das Kohlenstoffatom C1 sowie der Hydrazonstickstoff N2 haben eine planare Umgebung.

3.5.2 Acyclische Borylhydrazone^[135]

Umsetzungen von *N*-Organylhyaazonen mit Difluoraminoboranen zu Borylhydrazonen wurden von U. SCHNEIDER^[130] im Arbeitskreis KLINGEBIEL untersucht.

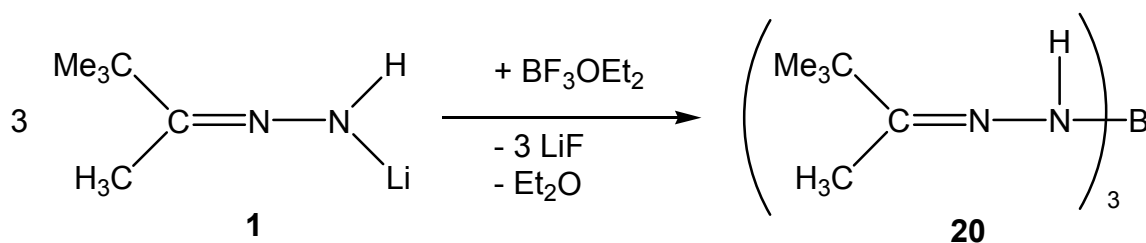
Analog zur Darstellung der NH-funktionellen acyclischen Silylhydrazone (3.5.1) gelang es erstmals NH-funktionelle acyclische Borylhydrazone zu isolieren (Gl. 26).



Gl. 26: Synthese NH-funktioneller acyclischer Borylhydrazone

Bei der Umsetzung des Difluoraminoborans mit dem lithiierten Hydrazon **1** im Molverhältnis 1:2 wird das über das Boratom verbrückte Bis(hydrazono)-bis(trimethylsilyl)amino-boran **19** erhalten.

Das Lithiumderivat **1** reagiert mit Trifluorboran im Molverhältnis 3:1 zum Tris(hydrazonyl)boran **20** (Gl. 27).



Gl. 27: Synthese des Tris(hydrazonyl)borans **20**

3.5.2.1 Kristallstruktur des Tris(hydrazonyl)borans **20**

Durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan wurden Einkristalle der Verbindung **20** zur Röntgenstrukturanalyse isoliert. **20** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (Abb. 21, Tab. 9).

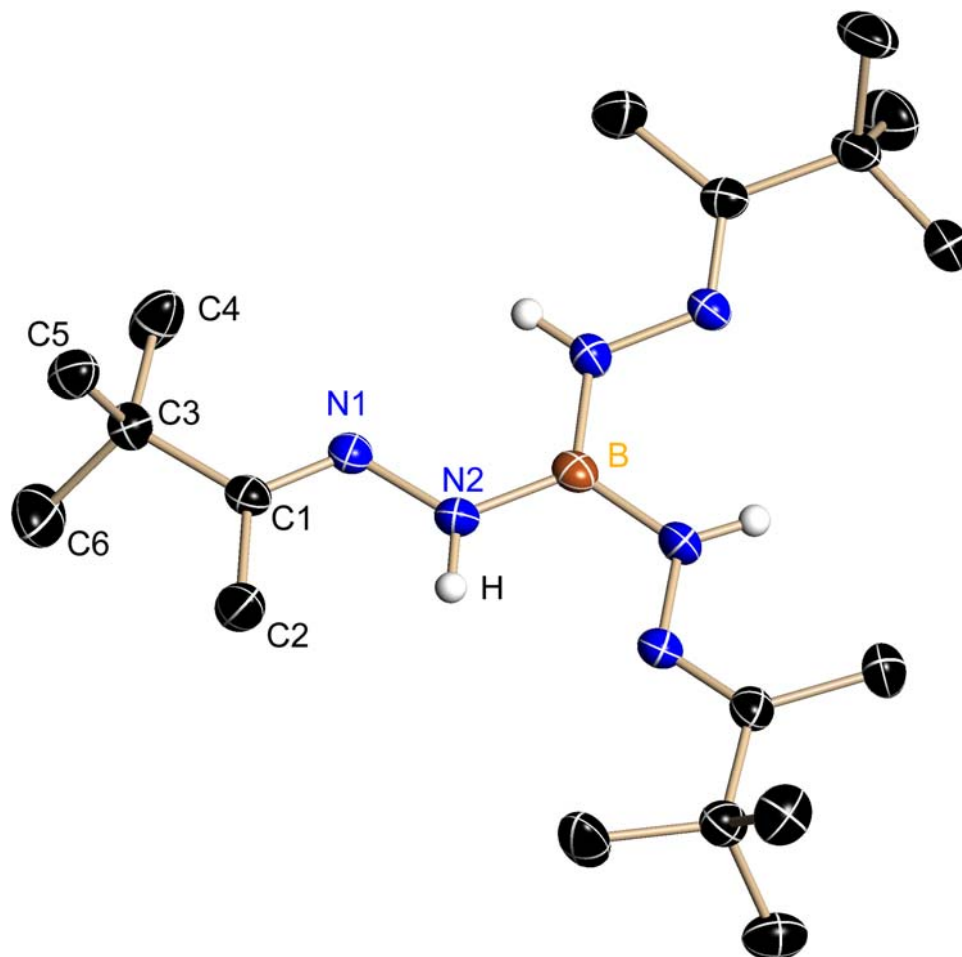


Abb. 21: Kristallstruktur von **20**

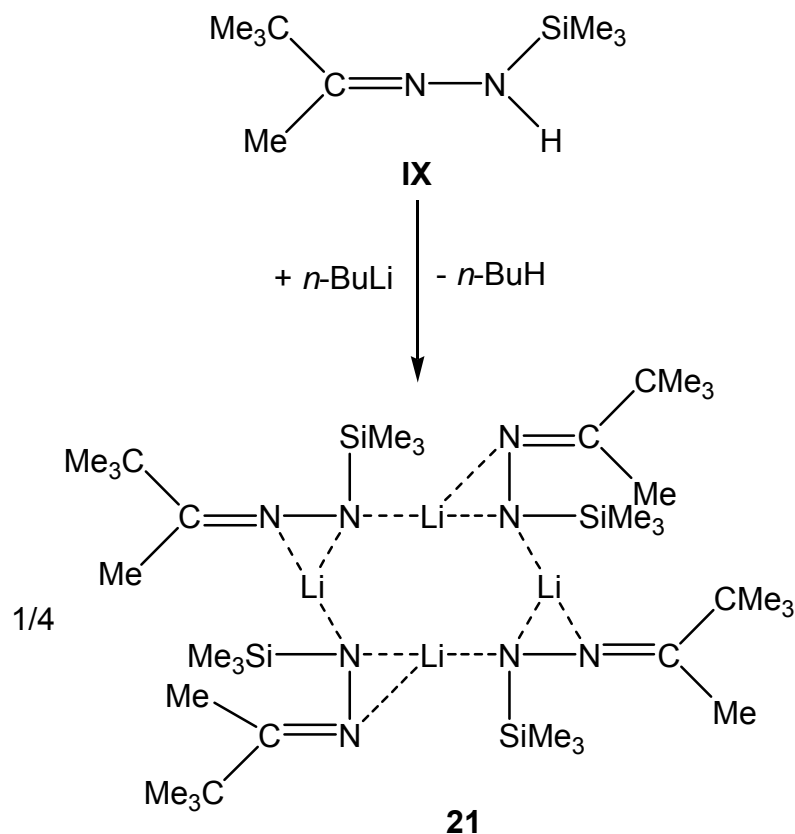
Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **20** mit Standardabweichungen

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

Die im Vergleich zu berechneten B–N-Bindungsabständen (156 pm)^[126] stark verkürzten B–N-Bindungsabstände (B–N2: 141,86 pm) der Verbindung **20** sind durch $\pi\pi$ - $\pi\pi$ -Doppelbindungsanteile zu erklären. Das Kohlenstoffatom C1 hat eine planare Umgebung ($\Sigma^\circ\text{C1} = 360^\circ$).

3.5.3 Synthese eines acyclischen Silylhydrazonids^[125]

Die NH-funktionellen acyclischen Silylhydrazone lassen sich wie NH-funktionelle Organylhydrazone mit metallorganischen Verbindungen metallieren. In der Umsetzung von **1** mit Me_3SiCl wurde von C. DROST das Silylhydrazon **IX** synthetisiert^[129]. In Reaktion mit *n*-Butyllithium entsteht das Lithium-silylhydrazonid **21** (Gl. 28).



Gl. 28: Synthese des Silylhydrazonids **21**

3.5.3.1 Kristallstruktur des Lithium-silylhydrazonids **21**

Die Verbindung **21** kristallisiert aus *n*-Hexan als Tetramer in der Raumgruppe $P4_2/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 22, Tab. 10).

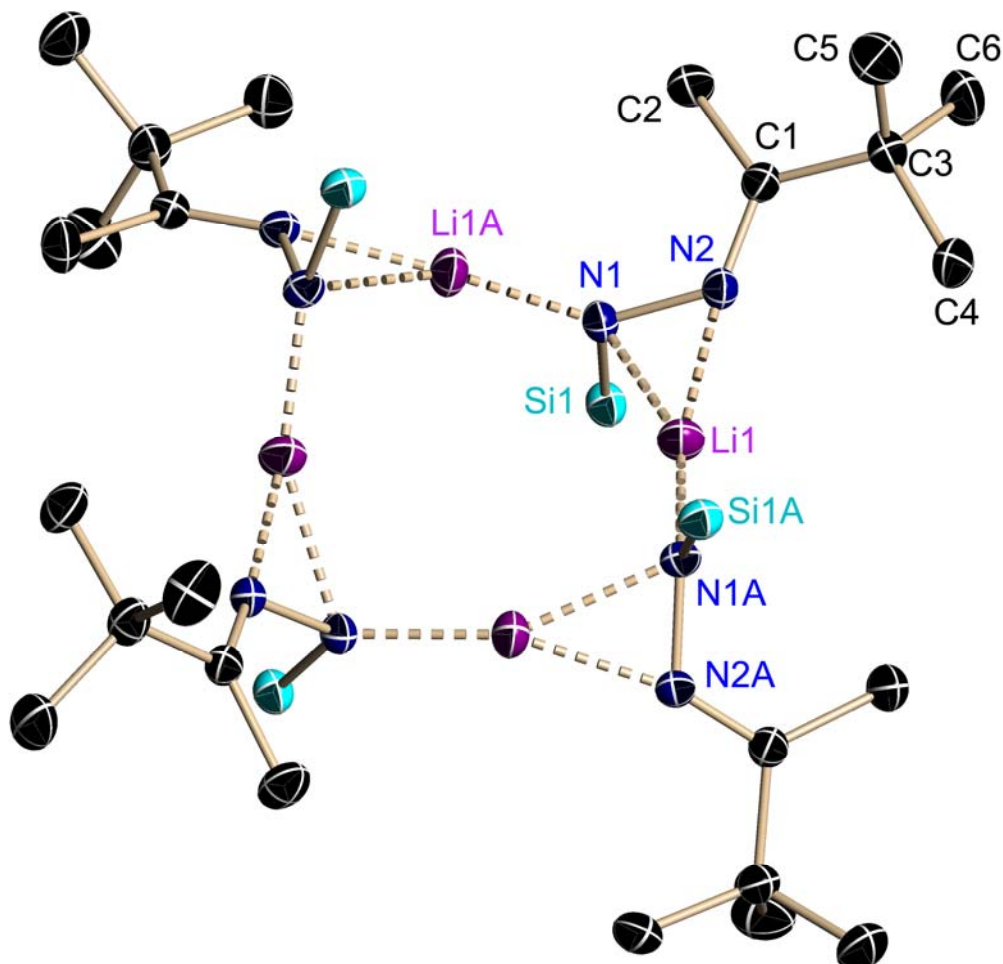


Abb. 22: Kristallstruktur von **21** ohne Methylgruppen am Si-Atom

Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **21** mit Standardabweichungen

Si1–N1	171,49(9)	N1A–Li1–N2	157,05(12)	C2–C1–C3	118,34(9)
N1–N2	144,27(11)	N1A–Li1–N1	154,09(11)	N2–N1–Si1	111,51(6)
C1–N2	128,08(13)	N2–Li1–N1	42,36(5)	N2–N1–Li1	64,28(7)
N2–Li1	192,90(19)	C1–N2–N1	120,18(8)	Si1–N1–Li1	100,64(7)
N1–Li1	205,1(2)	C1–N2–Li1	162,13(10)		
N1a–Li1	191,30(19)	N1–N2–Li1	73,36(7)		
C1–C2	150,46(14)	N2–C1–C2	123,64(9)		
C1–C3	152,63(14)	N2–C1–C3	118,02(9)		

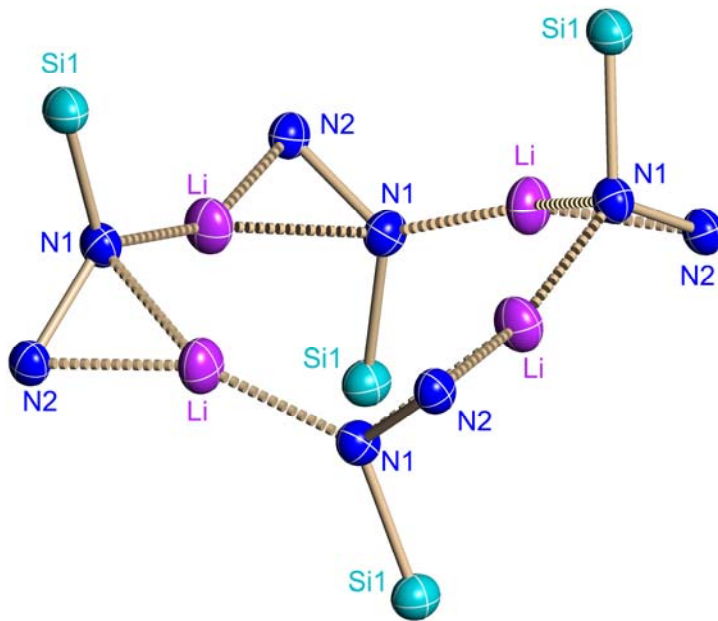


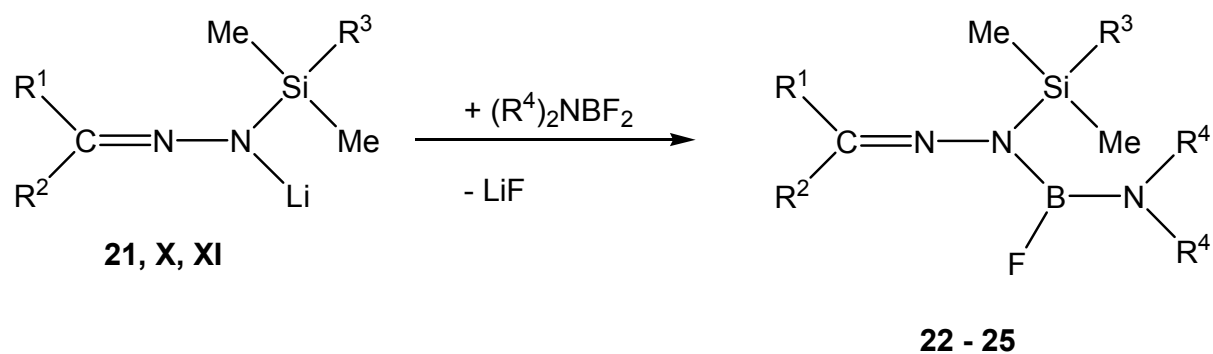
Abb. 23: (LiN)₄-Ring mit Si-Atomen von 21

Das Lithiumion einer monomeren Einheit ist end-on an ein Stickstoffanion koordiniert. Die elektronische Absättigung des Lithiumions erfolgt durch eine side-on Koordination zur N–N-Bindung eines zweiten Anions (Abb. 23). Insgesamt bildet sich auf diese Weise das Tetramer, bestehend aus einem zentralen, achtegliedrigen (Li–N)₄-Ring und vier dreigliedrigen (LiN₂)-Einheiten. Der achtegliedrige (Li–

N)₄-Ring nimmt eine leichte Twist-Konformation ein. Der dreigliedrige (LiN₂)-Ring ist planar. Die Lithiumionen sowie die N2-Stickstoffatome haben eine Winkelsumme von 353,5° bzw. 355,67° und sind somit leicht trigonal pyramidal umgeben. Die Li–N-Kontakte betragen 191 pm und die side-on des dreigliedrigen Ringes 194 und 205 pm. Sowohl die dreigliedrigen LiN₂-Ringe als auch die Me₃Si-Gruppen sind alternierend *cis/trans*-ständig zum (Li–N)₄-Ring angeordnet. Der Lithiumkontakt führt jeweils zu einer kurzen N–N-Einfachbindung und gestreckten C=N-Doppelbindung.

3.5.4 Umsetzungen lithierter Silylhydrazone mit Aminodifluorboranen

Die Umsetzung von **21** und den metallierten Verbindungen **11 (X)** und **12 (XI)** mit Difluoramino-boranen führt zu Hydrazonen mit der Struktureinheit N–BF–N(Si) (Gl. 29).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
22	CMe ₃	Me	Me	CH(CH ₃) ₂
23	CMe ₃	Me	Me	SiMe ₃
24	CMe ₃	Me	CMe ₃	SiMe ₃
25	Ph	Ph	Me	SiMe ₃

Gl. 29: Darstellung von Hydrazonen der Struktureinheit N–BF–N(Si)

3.5.4.1 Kristallstruktur des Fluorborylsilylhydrazons **25**

Von der Verbindung **25** konnten Einkristalle aus *n*-Hexan zur Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. **25** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 24, Tab. 11).

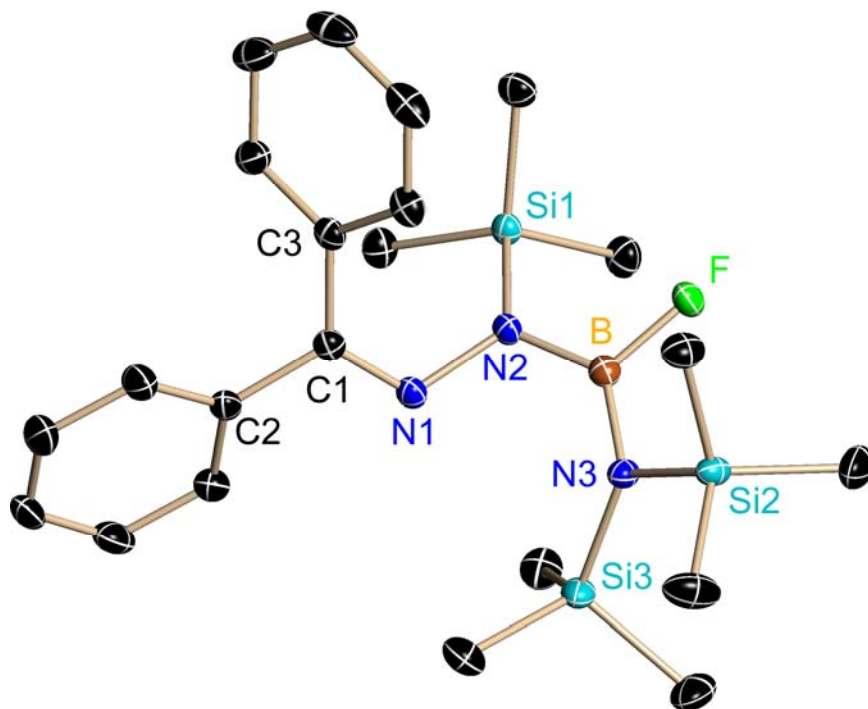


Abb. 24: Kristallstruktur von Verbindung **25**

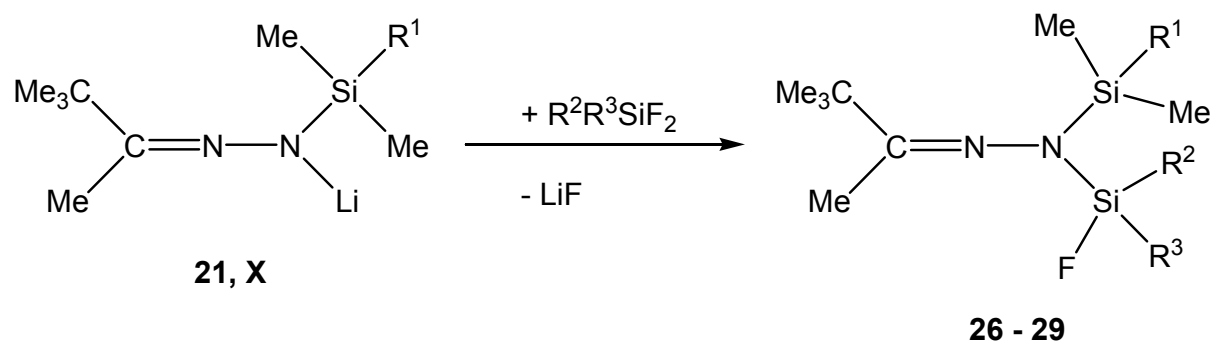
Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **25** mit Standardabweichungen

Si2–N3	175,98(9)	N1–C1–C2	115,38(9)
N3–B	142,68(15)	N1–C1–C3	125,67(9)
B–F	136,74(13)	C2–C1–C3	118,94(9)
B–N2	141,92(15)	B–N2–N1	116,83(9)
N2–N1	143,60(12)	B–N2–Si	122,05(7)
C1–N1	128,79(14)	N1–N2–Si	117,88(7)
C1–C2	149,11(14)		

Der elektronenziehende Charakter des Boratoms bedingt eine starke Verkürzung der N–N-Bindung, der B–N-Bindungen sowie der B–F-Bindung gegenüber den berechneten Einfachbindungsabständen. Der C=N-Bindungsabstand (128,76 pm) ist durch den Elektronenzug der beiden Phenylringe um ca. 7 pm länger als der Literaturwert von 122 pm^[126]. Das Kohlenstoffatom C1, die beiden Stickstoffatome N1 und N2, das Boratom sowie das Fluoratom liegen in einer Ebene.

3.5.5 Umsetzungen lithierter Silylhydrazone mit Tri- und Difluorsilanen

Die lithierten acyclischen Silylhydrazone können mit Tri- und Difluorsilanen unter Lithiumfluoridabspaltung zu fluor- bzw. difluorfunktionellen Bis(silyl)hydrazonen umgesetzt werden (Gl. 30).



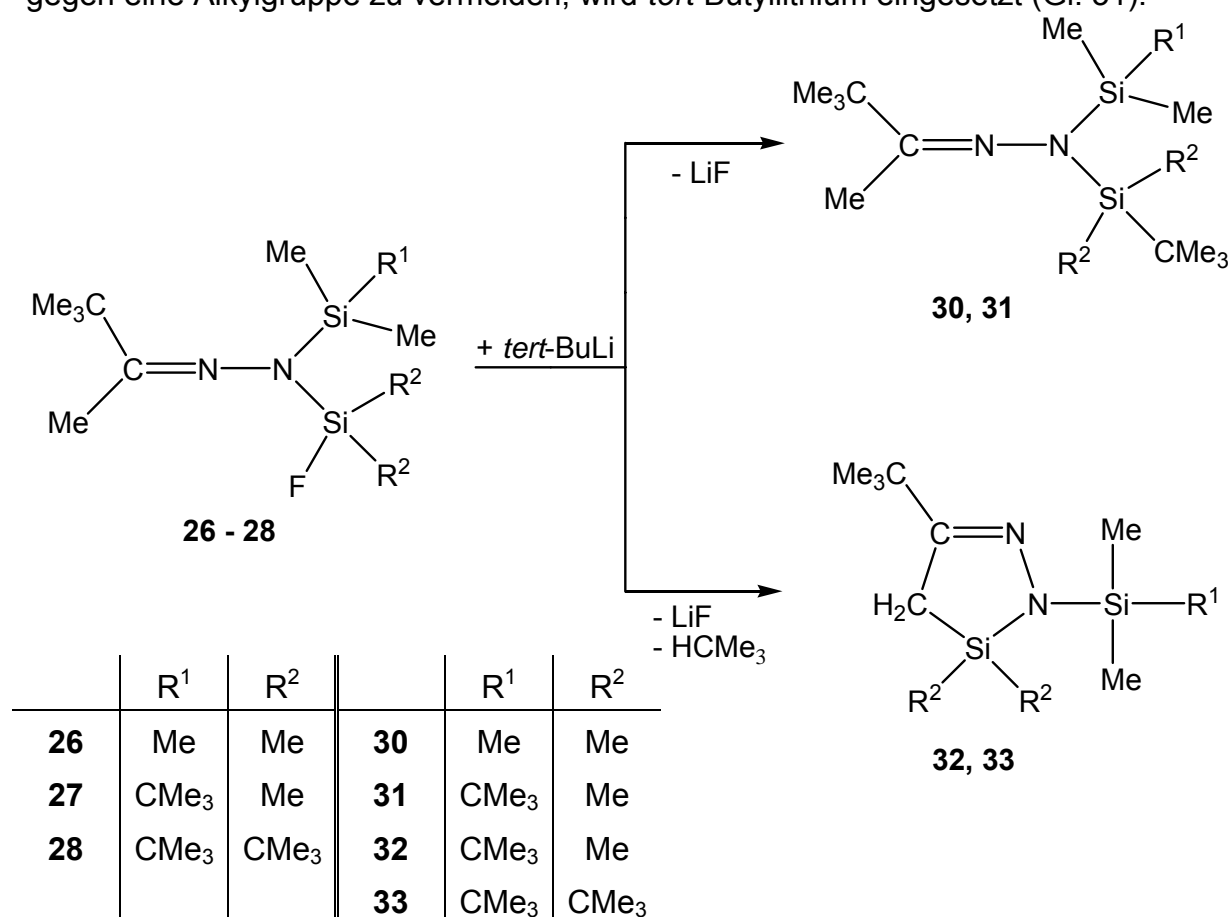
	R ¹	R ²	R ³
26	Me	Me	Me
27	CMe ₃	Me	Me
28	CMe ₃	CMe ₃	CMe ₃
29	CMe ₃	CMe ₃	F

Gl. 30: Umsetzung lithierter acyclischer Silylhydrazone mit Tri- und Difluorsilanen

Im ¹H-NMR-Spektrum und ¹³C-Spektrum der Verbindungen **26**, **27** und **29** treten die Protonen bzw. C-Atome der Methylgruppe am sp²-Kohlenstoffatom mit einer ⁶J_{HF}- bzw. ⁵J_{CF}-Kopplung als Dublett (**26**, **27**) oder Triplett (**29**) auf. Protonen und Kohlenstoffatome koppeln in diesem Fall über den Raum und nicht über die Bindung.

3.5.6 Cyclische Silylhydrazone

Die fluorfunktionellen Bis(silyl)hydrazone **26** - **28** können wie in 3.1.3 beschrieben mit lithiumorganischen Reagenzien metalliert werden. Um Substitutionen des Fluors gegen eine Alkylgruppe zu vermeiden, wird *tert*-Butyllithium eingesetzt (Gl. 31).



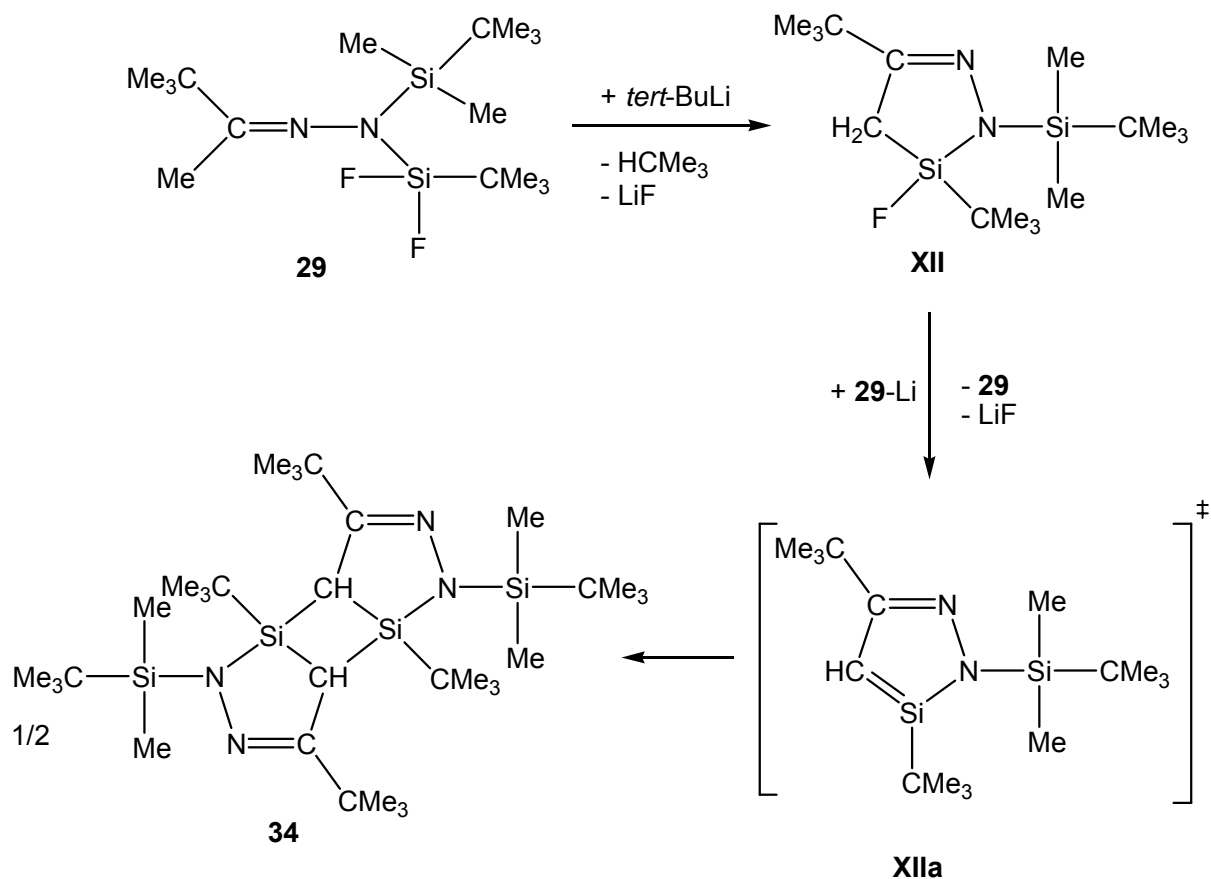
Gl. 31: Reaktion von *tert*-BuLi mit fluorfunktionellen acyclischen Silylhydrazonen

Im Fall von **26** wird nur das Substitutionsprodukt **30** isoliert. Während beim Einsatz von **27** sowohl das Substitutionsprodukt **31** als auch das DSCP **32** erhalten werden, entsteht bei der Verbindung **28** mit der voluminösen (Me₃C)₂SiF-Gruppe ausschließlich die Ringverbindung **33**.

Die präparative Erfahrung hat gezeigt, dass niedrigere Temperaturen und unpolare Lösungsmittel die Lithiierung der Methylprotonen, höhere Temperaturen und basische Lösungsmittel die Substitutionsreaktion des Fluors gegen den Alkylrest begünstigen.

Sterisch anspruchsvolle Gruppen am Siliciumatom z.B. *tert*-Butylgruppen (**28**) bewirken, dass die reaktiven Zentren, Methylgruppe und Fluorsilylgruppe näher zueinander stehen, so dass die Cyclisierung bevorzugt abläuft (**33**).

Verbindung **29** reagiert in der Umsetzung mit *tert*-Butyllithium in der gleichen Weise wie Verbindung **7** in Kapitel 3.2.2 Synthese eines dimeren 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens; (Schema 8).



Schema 8: Synthese des Tricyclus **34**

Das intermediär entstehende Diazasilacyclopentadien **XIIa** konnte ähnlich der Verbindung **7** nicht abgefangen werden.

3.5.6.1 Kristallstruktur des Tricyclus 34

Durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan konnten Einkristalle der Verbindung **34** zur Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. **34** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 25, Tab. 12).

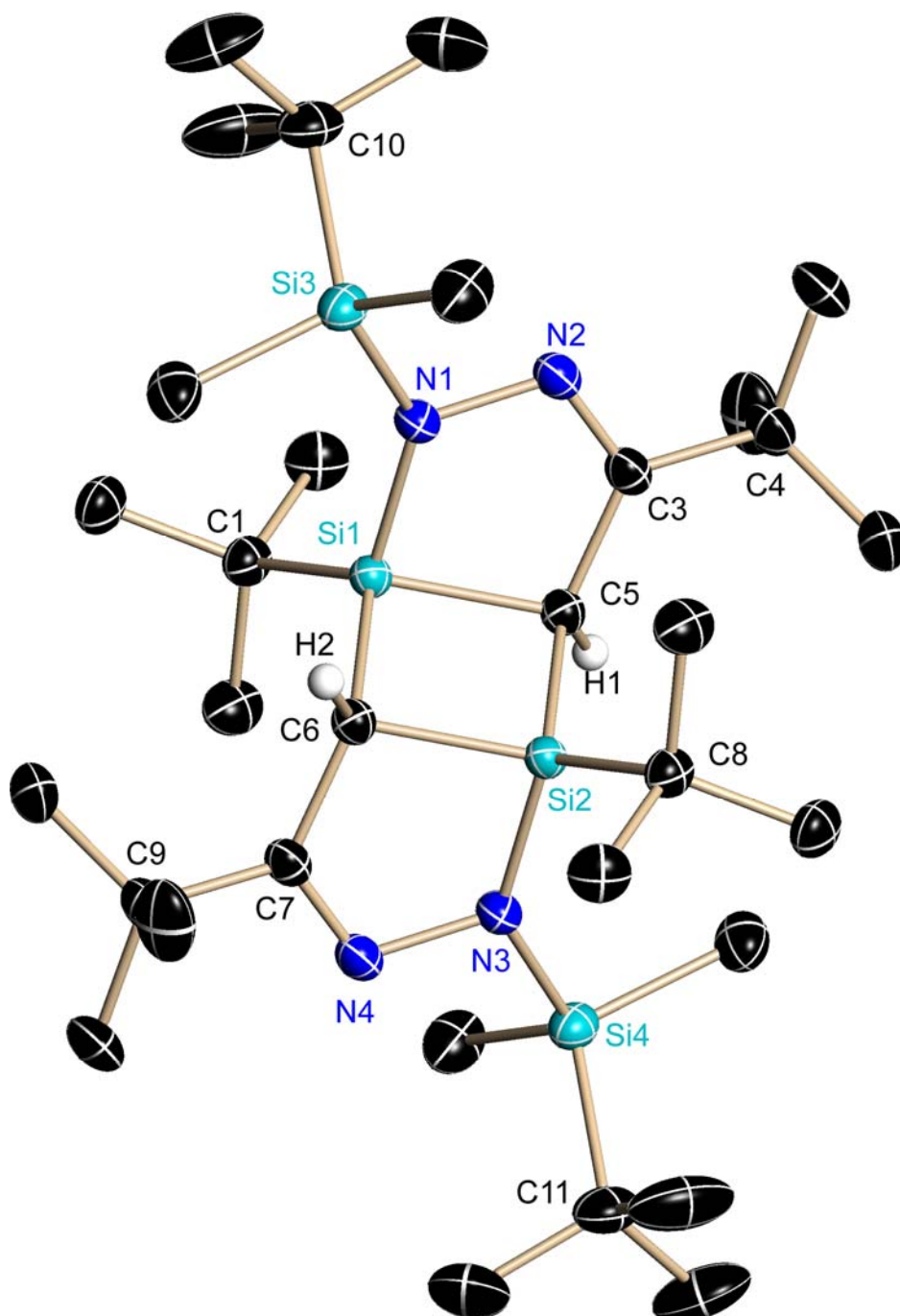
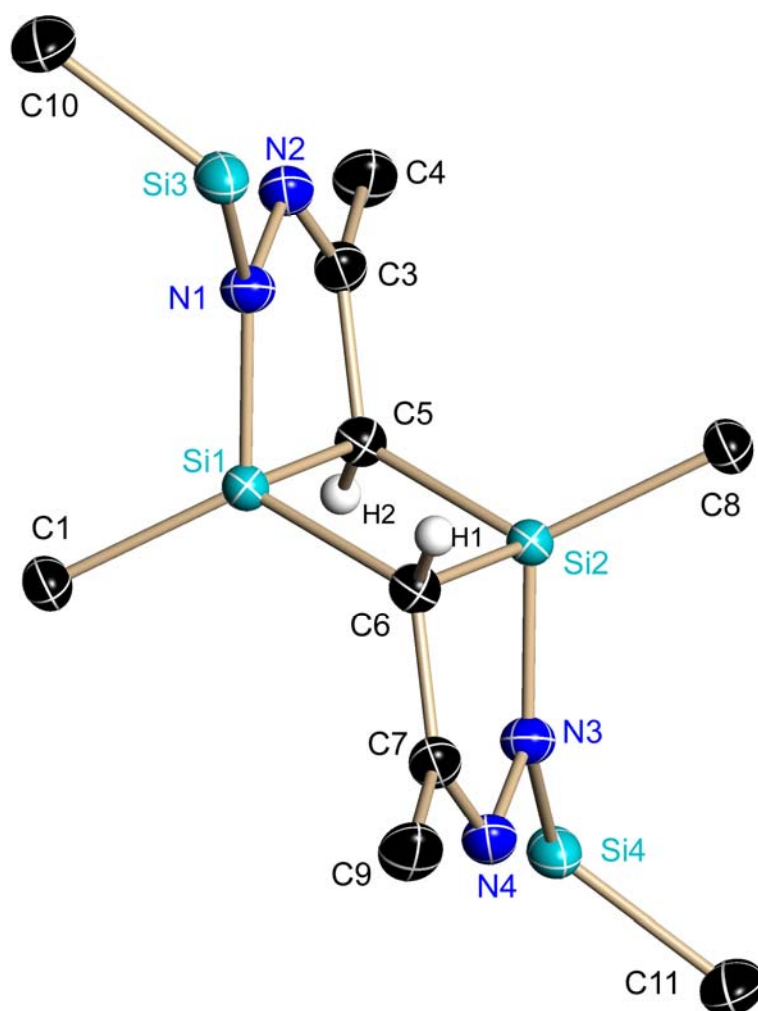


Abb. 25: Kristallstruktur der Verbindung 34

Tab. 12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **34** mit Standardabweichungen

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

Abb. 26: Tricyclus **34** ohne Methylkohlenstoffatome

versetzt und nicht planar. Die Winkelsumme des fünfgliedrigen Si1–N1–N2–C3–C5-Ringes beträgt mit $536,33^\circ$ weniger als die 540° eines planaren Fünfecks. Dies wird

Aus der Kristallstruktur geht hervor, dass der Tricyclus **34** in der *trans*-Form kristallisiert. Im Gegensatz zu einem bekannten silylsubstituierten Tricyclus, der in der *cis*-form auskristallisiert^[56].

Der von den Atomen Si1–C5–Si2–C6 gebildete viergliedrige Ring verbindet die beiden DSCP-Ringe miteinander (Abb. 26). Der Winkel Si1–C5–Si2 ($84,29^\circ$) unterscheidet sich um etwa 13° vom C5–Si1–C6-Winkel ($95,71^\circ$). Dies führt zu einer leichten Verzerrung des viergliedrigen Ringes. Die fünfgliedrigen Ringe sind etwas gegeneinander

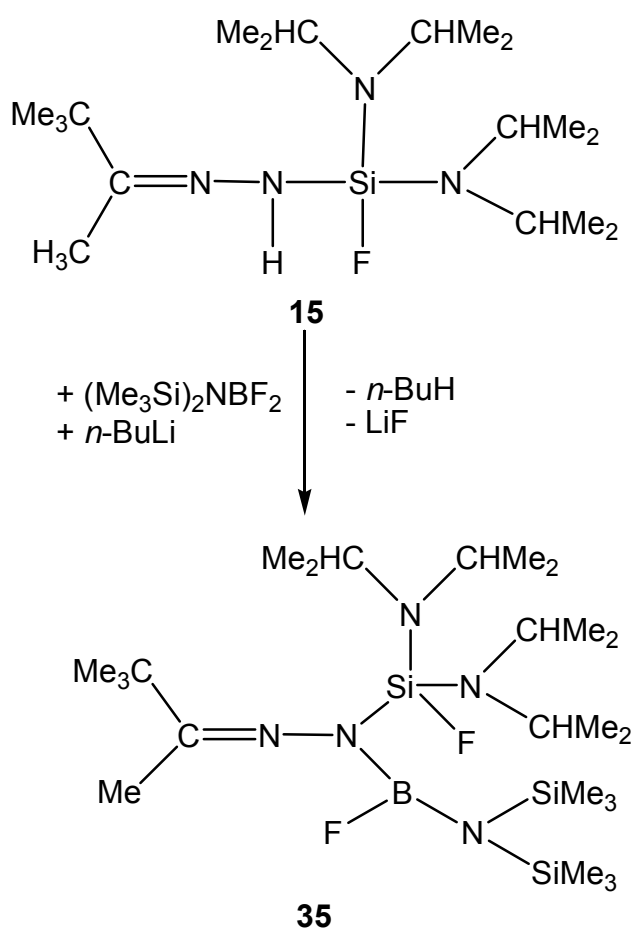
durch das leichte Herausstehen des Si1-Atoms aus der Ebene, die durch die beiden Stickstoffatome und die beiden Kohlenstoffatome aufgespannt wird, verursacht.

Dementsprechend unterscheiden sich die Winkel zwischen den Ebenen des vier- und des fünfgliedrigen Ringes am Silicium- und am Kohlenstoffatom. Der N1–Si1–C6-Winkel wurde mit $107,74^\circ$ gefunden und ist kleiner als der Winkel am Siliciumatom des bekannten Silylsubstituierten-Tricyclus mit $120,4^\circ$ ^[56]. Der C3–C5–Si2-Winkel ist hingegen mit $124,49^\circ$ um etwa 4° größer als der Winkel des bekannten Silylsubstituierten-Tricyclus in *cis*-Konformation ($120,36^\circ$)^[56].

Die endocyclischen C–C-, N–N-, sowie Si–N-Bindungsabstände sind gegenüber den berechneten Bindungsabständen verkürzt. Die C=N-Doppelbindungsabstände (128,8 pm) sind um ca. 7 pm gegenüber einem berechneten C=N-Doppelbindungsabstand (122 pm)^[126] gestreckt.

3.5.7 Synthese des Fluorboryl-fluorsilyl-*tert*-butylmethylhydrazons **35**

Wie in 3.5.6 erläutert, sind die Größe der Substituenten und die Reaktionstemperatur bei der Metallierung fluorfunktioneller Silylhydrazone entscheidend. Die Abspaltung von Butan und Lithiierung des Hydrazonstickstoffes steht in Konkurrenz zur LiF-Abspaltung und der Substitution des Fluoratoms durch die Alkylgruppe. Ebenso verhält es sich bei Verbindung **15**. Die NH-Gruppe ist mit *n*-Butyllithium metallierbar. Erstmals wurde in der Umsetzung mit einem Difluoraminoboran ein Borylsilylhydrazon erhalten, welches eine BF- sowie SiF-Einheit besitzt (Gl. 32).

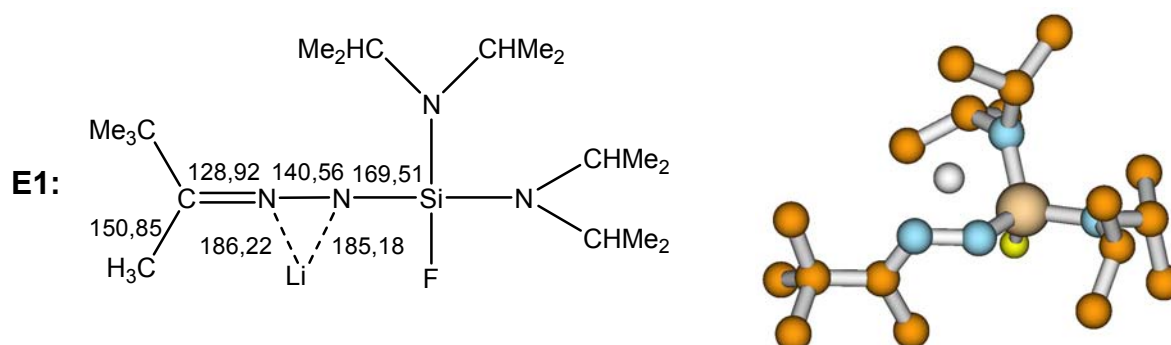


Gl. 32: Synthese des BF- SiF- funktionellen Hydrazons **35**

Unter den Versuchsbedingungen wurde die Zwischenstufe, das Silaketazin **XIII**, nicht isoliert. Vorangegangene Arbeiten zeigten, dass die Absättigung der Si=N-Bindung durch die Bildung eines Bis(imino)cyclodisilazans, wie **XIIIa** erfolgt^[56]. Die Dimerenbildung, d.h. eine (2+2)-Cycloaddition wurde hier durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten am Siliciumatom kinetisch verhindert. Die ungesättigte Verbindung **XIII** stabilisiert sich unter der Bildung des NH-funktionellen Diazasilacyclopentens **36**, welches ein Strukturisomer des Silaketazins **XIII** darstellt. **36** konnte durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan aufgereinigt werden. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden quantenchemische Rechnungen von Prof. Dr. Stefan Schmatz und Sascha Abraham aus der Abteilung Theoretische Chemie des Physikalisch Chemischen Instituts der Universität Göttingen durchgeführt.

3.6.1 Quantenchemische Berechnungen zur Synthese von **36**

Zur Ermittlung und Charakterisierung möglicher Zwischenstufen und Übergangszustände des Reaktionsmechanismus zur Bildung der Verbindung **36** wurden quantenchemische Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie, DFT) durchgeführt. Es wurde die B3LYP-Hybridmethode^[131] (Becke's Dreiparameter-austauschfunktional^[132] und Korrelationspotential von Lee, Yang und Parr^[133]) in Verbindung mit dem 6-31G(d)-Basissatz verwendet. Zur Charakterisierung der stationären Punkte auf der Potentialhyperfläche wurden die Hesse-Matrizen berechnet und die harmonischen Schwingungswellenzahlen zur näherungsweisen Bestimmung der Nullpunktenergie verwendet. An den optimierten Geometrien wurden Einzelpunktrechnungen mit dem 6-311+G(2d,p)-Basissatz durchgeführt. Für die Rechnungen wurde das Programmpaket Gaussian03 verwendet^[134]. Es wurden für das lithiierte Edukt **15** zwei mögliche Strukturen (**E1**, **E2**) gefunden (Abb. 27).



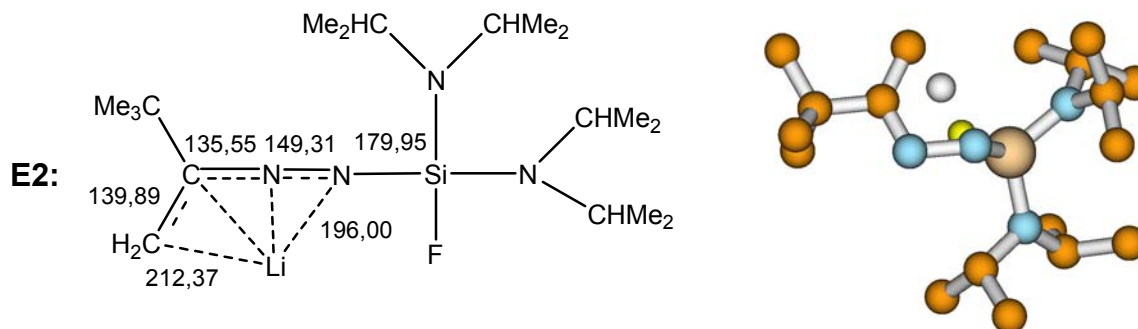


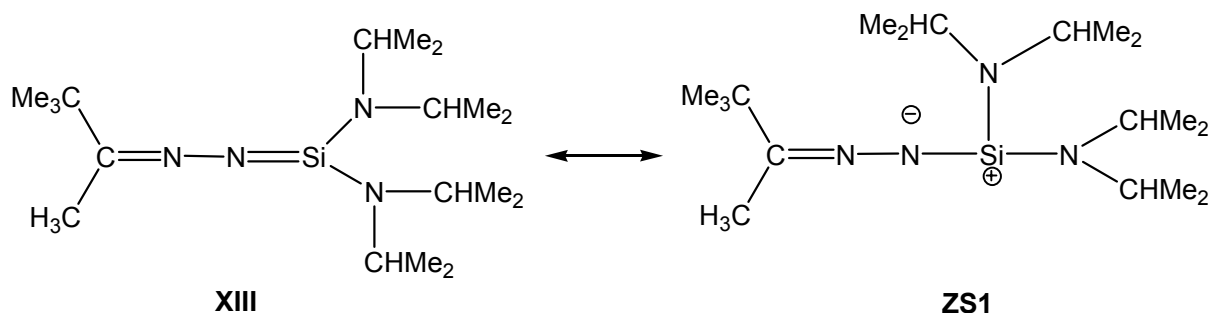
Abb. 27: Berechnete Strukturen E1 und E2, Bindungslängen in [pm]

Als stabilere Struktur erwies sich die Struktur **E1**. Das Lithiumatom ist an die N–N-Einheit (Bindungslänge 140,56 pm) im annähernd gleichen Abstand side-on koordiniert.

Weniger stabil ist die Struktur **E2**, bei der das Lithiumatom über eine C–C–N–N-Halbringstruktur koordiniert ist. Die Abstände des Lithiumatoms zu den vier genannten Atomen betragen in der angegebenen Reihenfolge 212,37, 206,13, 200,58 und 196,00 pm.

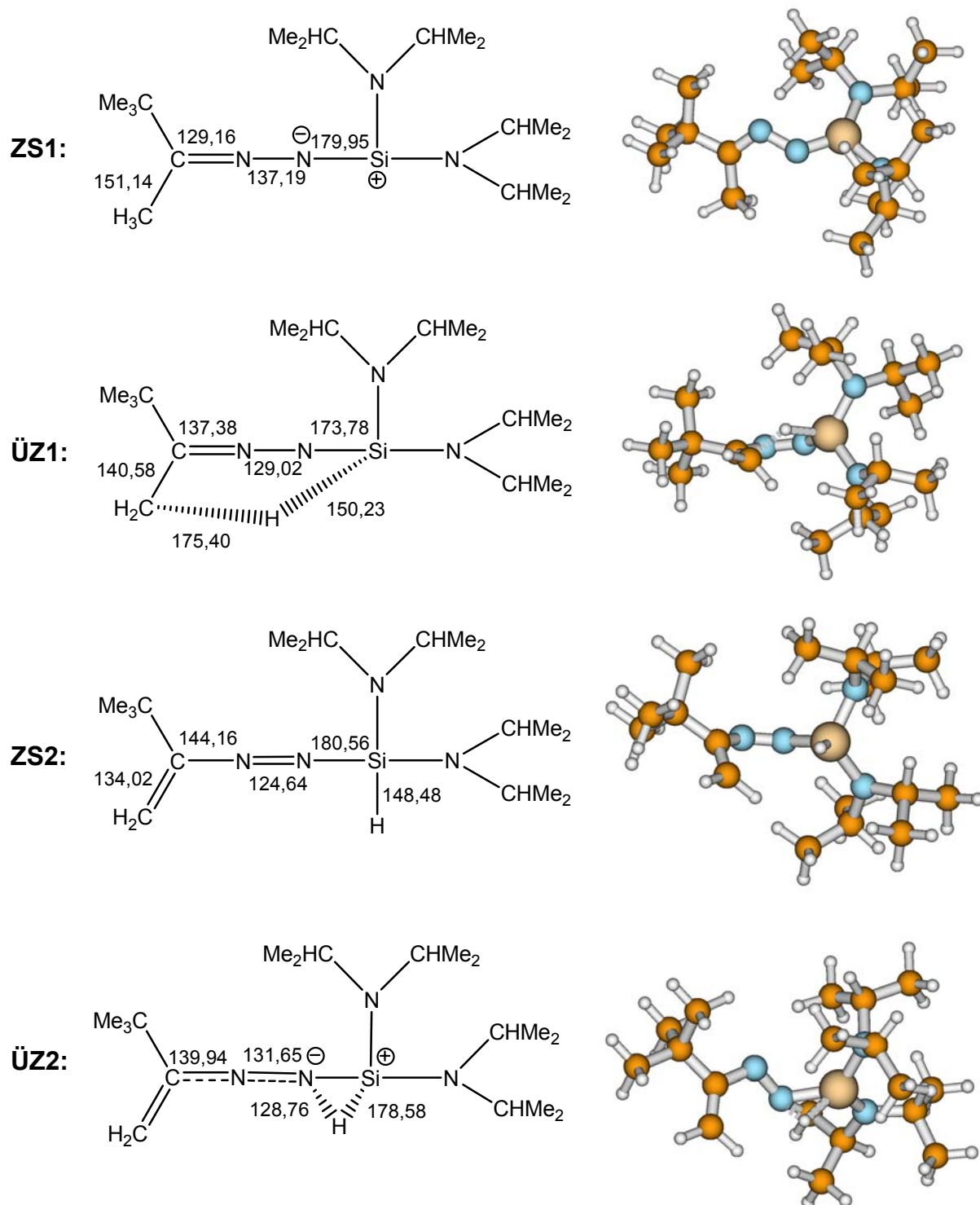
Die Abspaltung eines NH-Wasserstoffes ist demnach energiegünstiger als die Abspaltung eines Protons der Methylgruppe. Lithium orientiert sich zur härteren Base Stickstoff.

Der berechnete Reaktionsmechanismus startet nach der LiF-Eliminierung des Eduktes **E1** bei dem Silaketazin **XIII**, das im Folgenden als Zwischenstufe 1 (**ZS1**) bezeichnet wird (Schema 10).



Schema 10: Mesomerie zwischen XIII und ZS1

Es sind drei Zwischenstufen (**ZS1** - **ZS3**) und drei Übergangszustände (**ÜZ1** - **ÜZ3**) sowie das Produkt (**P**) **36** gefunden worden (Abb. 28, Tab. 13).



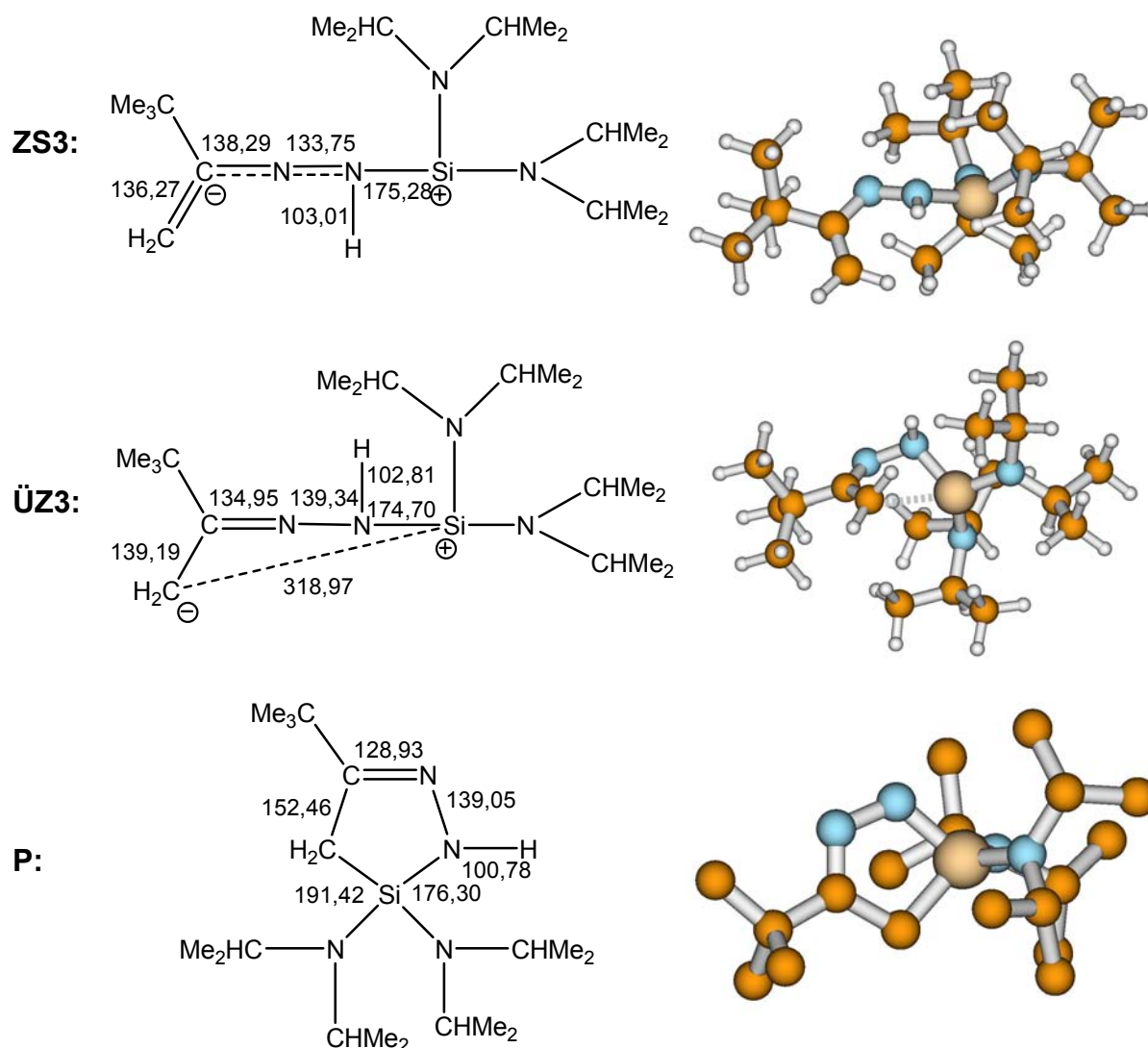


Abb. 28: Berechnete Strukturen ZS1 - ZS3, ÜZ1 - ÜZ3 und P, Bindungslängen in [pm]

Tab. 13: Relative Energien [kcal/mol] der involvierten Spezies des Prozesses von 15→36

ZS1	0
ÜZ1	38,92
ZS2	13,35
ÜZ2	48,48
ZS3	26,49
ÜZ3	30,32
P, 36	- 30,84

Die Energieunterschiede der Zwischen- und Übergangszustände sind auf den Ausgangspunkt **ZS1** bezogen und stellen die Grundlage für das schematische Reaktionsprofil dar (Abb. 29).

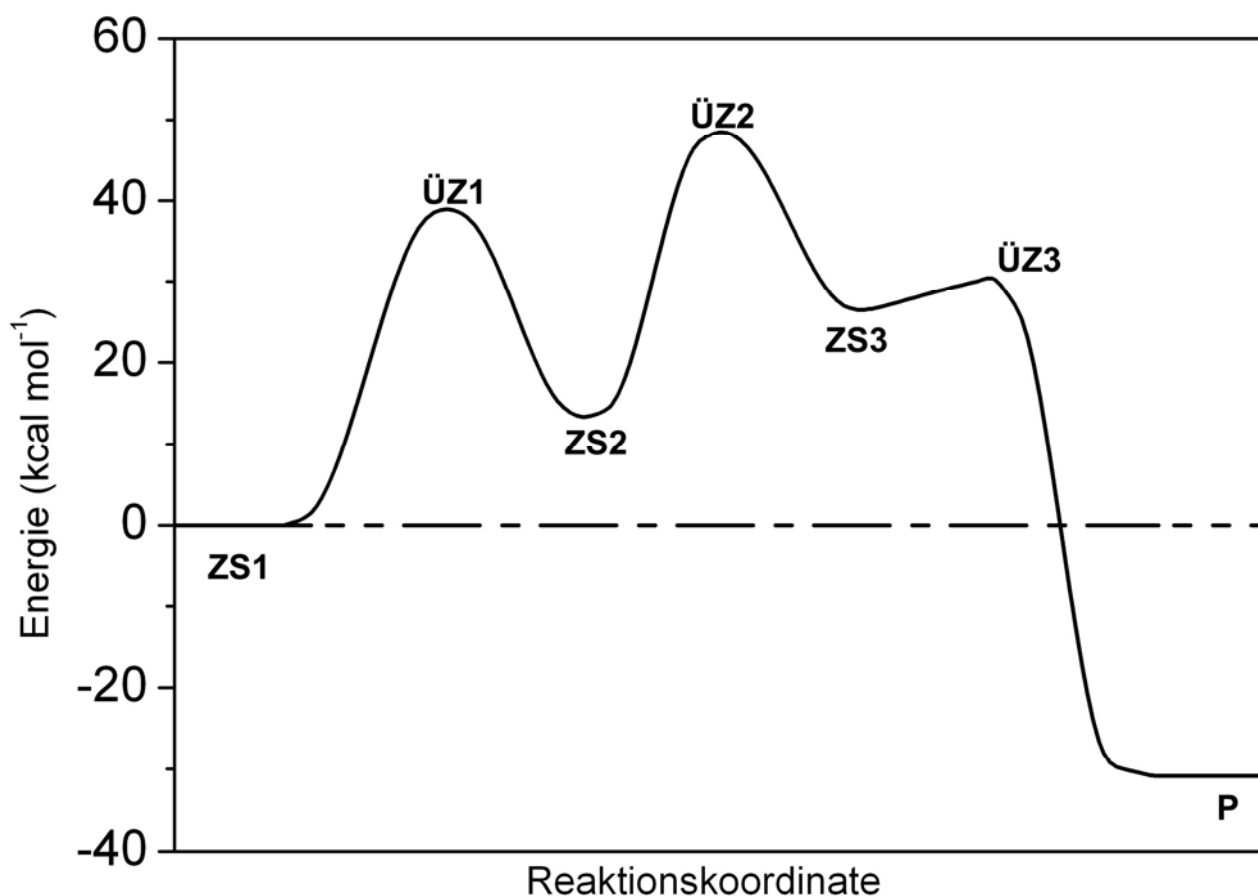


Abb. 29: Schematisches Reaktionsprofil

Mechanistisch lässt sich die Bildung der Verbindung **36** wie folgt erklären: Der erste Übergangszustand (**ÜZ1**) weist einen Hydridtransfer von der Methylgruppierung zum Siliciumatom auf. Die entstandene Verbindung (**ZS2**) ist um ca. 13 kcal/mol instabiler als das Silaketazin (**ZS1**). Anschließend wandert ein H⁻-Ion an das benachbarte Stickstoffatom des Azens (**ÜZ3**). Nach erfolgter Wanderung wird ein Silylkation (**ZS3**), das mit ca. 26 kcal/mol instabiler ist als das Silaketazin (**ZS1**) gebildet. Das Silylkation (**ZS3**) stabilisiert sich durch Kontakt zur Methylengruppierung (**ÜZ3**) und Ringschluss zum Produkt (**P**) **36**.

3.6.1.1 Kristallstruktur des DSCPs 36

Die Verbindung **36** konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. **36** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 30, Tab. 14).

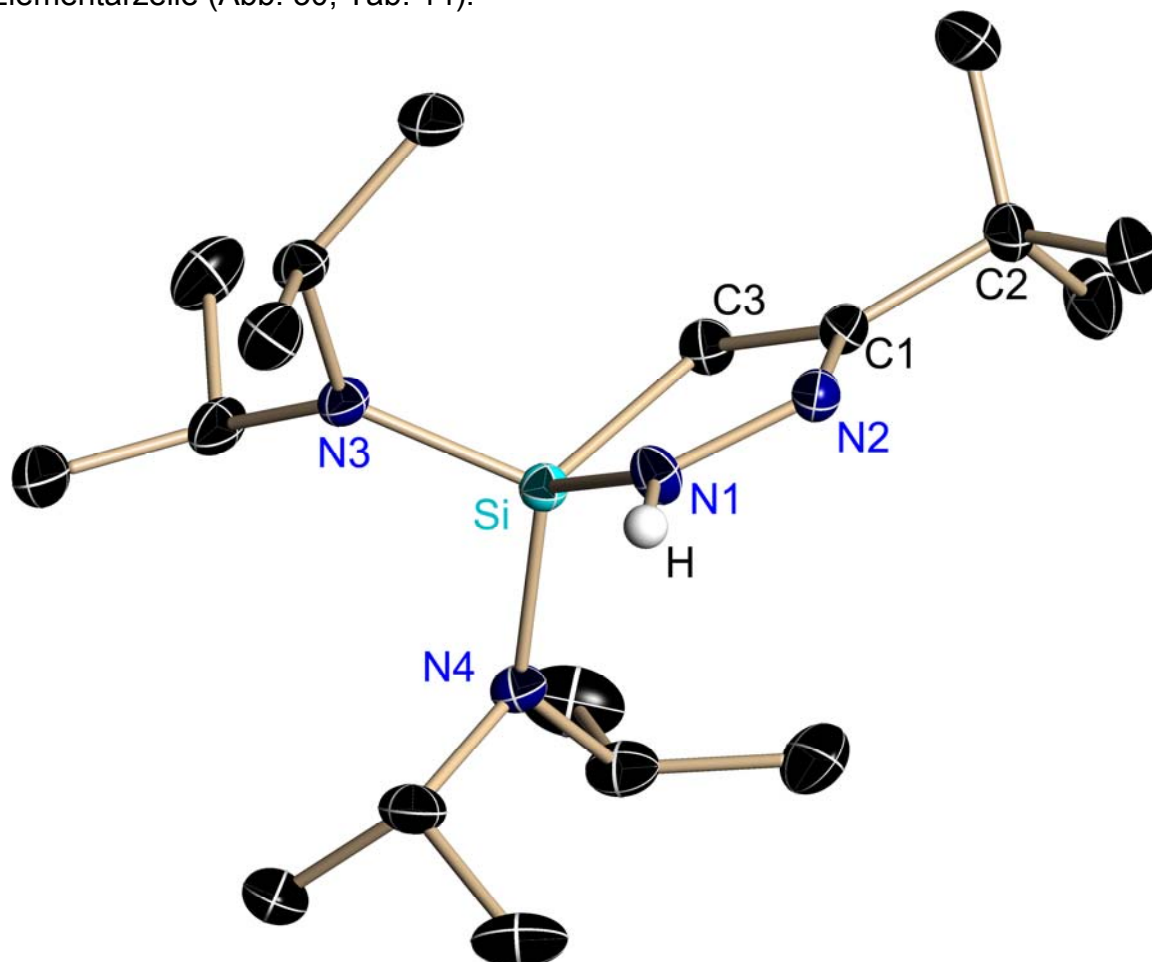


Abb. 30: Kristallstruktur von 36

Tab. 14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 36 mit Standardabweichungen

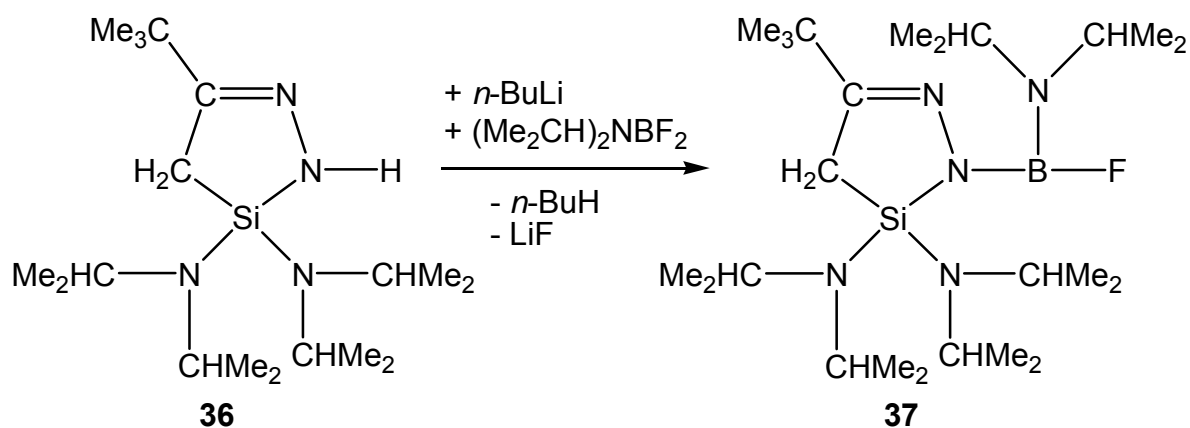
Si–N3	171,58(9)	C1–N2–N1	113,43(9)
Si–N1	172,74(10)	N2–C1–C3	118,34(9)
Si–C3	188,74(11)	N2–C1–C2	119,38(10)
N1–N2	140,19(12)	C3–C1–C2	122,26(9)
N2–C1	128,98(14)	N2–N1–Si	114,53(7)
C1–C2	151,98(15)	N2–N1–H	111,2(9)
C1–C3	151,77(14)	Si–N1–H	132,43(9)
N1–H	84,8(14)	N1–Si–C3	90,45(5)
		Si–C3–C1	102,51(7)

Die gefundenen Bindungsabstände im Kristall (Tab. 14) entsprechen in etwa den berechneten Bindungslängen in der Gasphase (Tab. 13). Der N–H-Bindungsabstand ist um 15 pm gegenüber der berechneten Bindungslänge in der Gasphase gestreckt. Der fünfgliedrige Ring ist planar. Das sp^2 -Kohlenstoffatom ist mit einer Winkelsumme von 360° exakt planar umgeben. Ebenso planar umgeben ist das Stickstoffatom N1 ($\Sigma^\circ = 358,23^\circ$).

3.6.2 Synthese des 2-Diisopropylaminofluorboryl-DSCPs **37**

Die NH-Funktionalität des Diazasilacyclopentens **36** kann, wie bei den vorgestellten NH-funktionellen Silyl- bzw. Organylhydrazonen, nach erfolgter Metallierung für Substitutionsreaktionen genutzt werden.

Die lithiierte Verbindung **36** führt in der Umsetzung mit Diisopropylidifluoraminoboran zum fluorborylsubstituierten Diazacyclopenten **37** (Gl. 33).



Gl. 33: Synthese der Verbindung **37**

3.6.2.1 Kristallstruktur des 2-Diisopropylaminofluorboryl-DSCPs **37**

Aus *n*-Hexan konnten Einkristalle von **37** zur Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. **37** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb.31, Tab. 15).

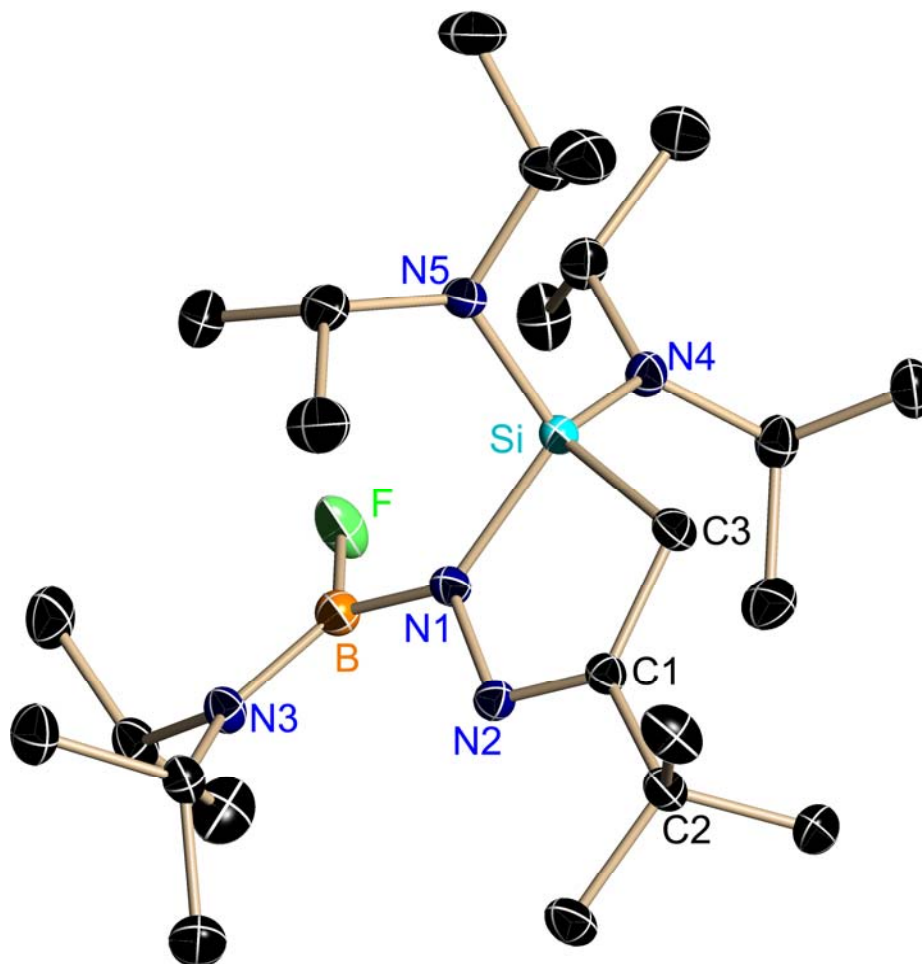


Abb. 31: Kristallstruktur von **37**

Tab. 15: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **37** mit Standardabweichungen

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

Der fünfgliedrige Ring ist planar und liegt mit dem Boratom in einer Ebene. Das Stickstoffatom N1 und das Kohlenstoffatom C1 haben erwartungsgemäß eine planare Umgebung. Die Aufweitung der C=N-Doppelbindung um ca. 6 pm gegenüber dem berechneten Wert (122 pm)^[126] erklärt sich durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Stickstoffatoms N1, was insgesamt zu einem verkürzten N–N-Bindungsabstand von 142 pm führt (berechneter Wert: 148 pm)^[126].

Bei der Darstellung des Diisopropyldifluoraminoborans wurde als Nebenprodukt das BF₃-Addukt des Diisopropylamins **38** erhalten. **38** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *Pca*2₁ mit 16 Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 32, Tab. 16).

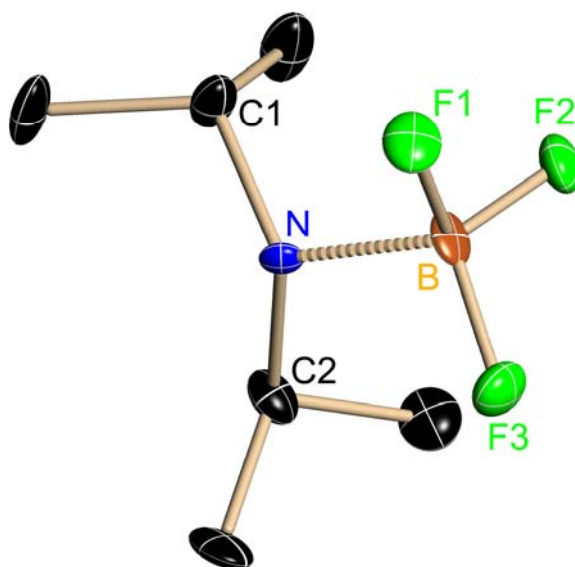


Abb. 32: Kristallstruktur von **38**

Tab. 16: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **38** mit Standardabweichungen

B–F1	137,8(4)	F1–B–F3	109,5(3)
N–C1	153,0(3)	F1–B–N	110,0(3)
B···N	158,4(4)		

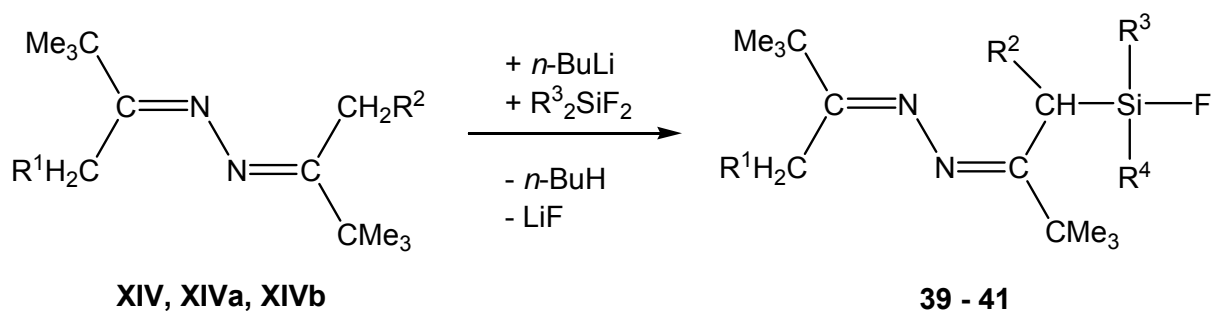
38 ist eine kristalline Verbindung des vierfach-koordinierten Bors (sp^3 -hybridisiert). Erwartungsgemäß haben das Stickstoffatom und auch das Boratom eine tetraedrische Umgebung.

3.7 Synthese fluorsilylsubstituierter Ketazine

Bisherige Syntheseveruche zur Darstellung trisilylierter Ketazine mit Element-Halogen-Verbindungen führten zu ringförmigen Silylketazinen^[82,89,90,91]. Als Ausgangsverbindung wurde das symmetrische Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin **XIV** eingesetzt, da es zwei wesentliche Eigenschaften besitzt:

1. Das Wasserstoffatom am α -C-Atom ist acid, so dass unter Einwirkung starker Basen Mono- und 1,6-Dianionen entstehen (vgl. 3.5.).
2. Die *tert*-Butylgruppen der Verbindung **XIV** üben einen stabilisierenden Effekt auf die Anionen und somit Folgeprodukte aus.

Um eine Cyclisierung zu vermeiden, werden monolithierte Ketazine bei tiefen Reaktionstemperaturen zu Tri- bzw. Difluorsilanen gegeben. Es entstehen fluorfunktionelle, acyclische Ketazine (Gl. 34).

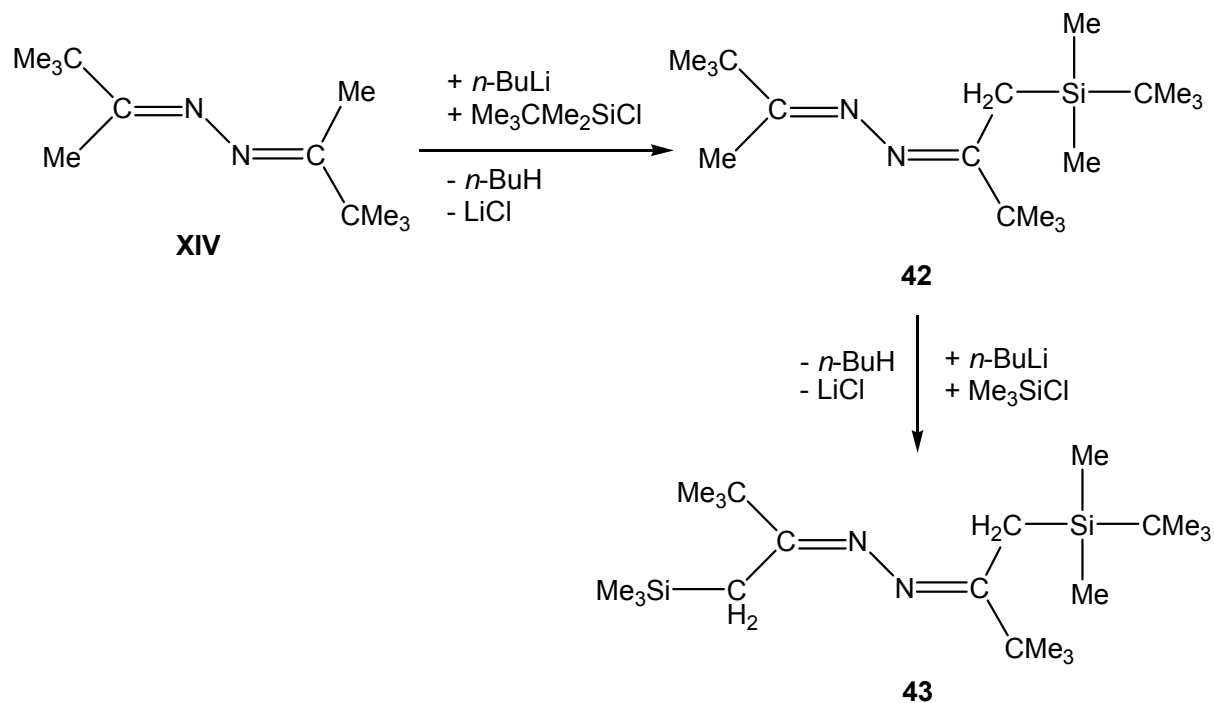


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
XIV	H	H	---	---
XIVa ^[89]	H	SiMe ₃	---	---
XIVb ^[88]	SiMe ₃	SiMe ₃	---	---
39	H	H	Me	Me
40	SiMe ₃	H	Me	Me
41	SiMe ₃	SiMe ₃	Ph	F

Gl. 34: Synthese fluorfunktioneller, acyclischer Ketazine **39 - 41**

39 und **40** verfügen über eine fluorfunktionelle Silyleinheit. **41** stellt ein dreifach-substituiertes Ketazin mit einer difluorfunktionellen Einheit dar und ist hydrolyseempfindlich.

Durch Umsetzung des Bis(*tert*-butylmethyl)ketazins **XIV** mit Lithiumorganylen entstehen unter Butanabspaltung Ketazide, welche unter LiCl-Abspaltung mit Chlorsilanen zu unsymmetrisch substituierten Silylketazinen reagieren (Gl. 35).



Gl. 35: Darstellung der unsymmetrischen Silylketazine 42 und 43

3.7.1 Kristallstruktur des Bis(silyl)ketazins **43**

Einkristalle der Verbindung **43** konnten aus *n*-Hexan zur Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. **43** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 33, Tab. 17).

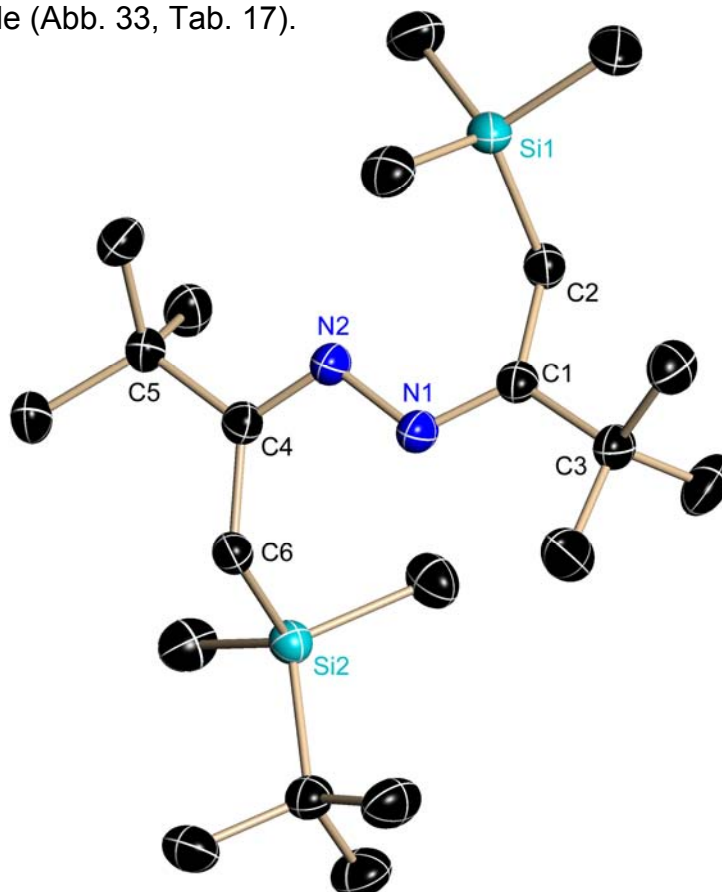


Abb. 33: Kristallstruktur des asymmetrischen Silylketazins **43**

Tab. 17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **43** mit Standardabweichungen

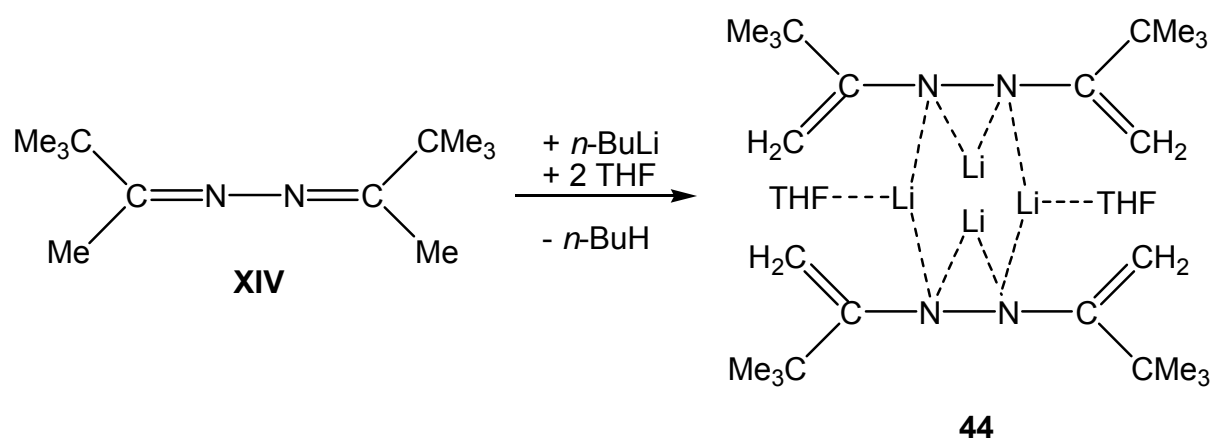
Si1–C2	190,8(1)	N2–C4	128,7(2)	C2–C1–C3	118,91(11)
C2–C1	150,4(2)	C4–C5	153,8(2)	N1–C1–C3	116,91(11)
C1–C3	152,9(2)	C4–C6	150,2(2)	N1–C1–C2	124,17(11)
C1–N1	128,5(2)	C6–Si2	189,9(1)	C5–C4–C6	121,19(11)
N1–N2	141,6(2)			N2–C4–C5	114,75(11)
				N2–C4–C6	124,04(11)

Die hohe Elektronendichte an den Stickstoffatomen ($E_N: 3,0$) bewirkt eine elektrostatische Anziehung zu den Nachbaratomen (C1, C2 bzw. C4, C6). Dies hat zur Folge, dass die Bindungsabstände im Ketazingrundgerüst (C6–C4–N2–N1–C1–C2) alternierend gestreckt (C=N: 128,5 pm) und gekürzt (C–C: 150,4 pm) gegenüber den berechneten Werten (C=N: 122 pm, C–C: 154 pm)^[126] gefunden werden.

3.8 Reaktion des Dilithiumketazids 44 mit Tetrafluorsilan

3.8.1 Darstellung des Dilithiumketazids 44

Die Umsetzung von Lithiumorganyleen mit Ketazinen im Molverhältnis 2:1 führt zu Dilithiumketaziden. Kristallstrukturen der Dilithiumketazide sind weitestgehend unbekannt^[82]. Das Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin **XIV** wurde mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan unter Butanabspaltung zur Reaktion gebracht (Gl. 36).



Gl. 36: Synthese des Dilithiumketazids 44

3.8.1.1 Kristallstruktur des Dilithiumketazids **44**

Nach mehrmaliger Umkristallisation in THF konnten Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse isoliert werden (Abb. 34).

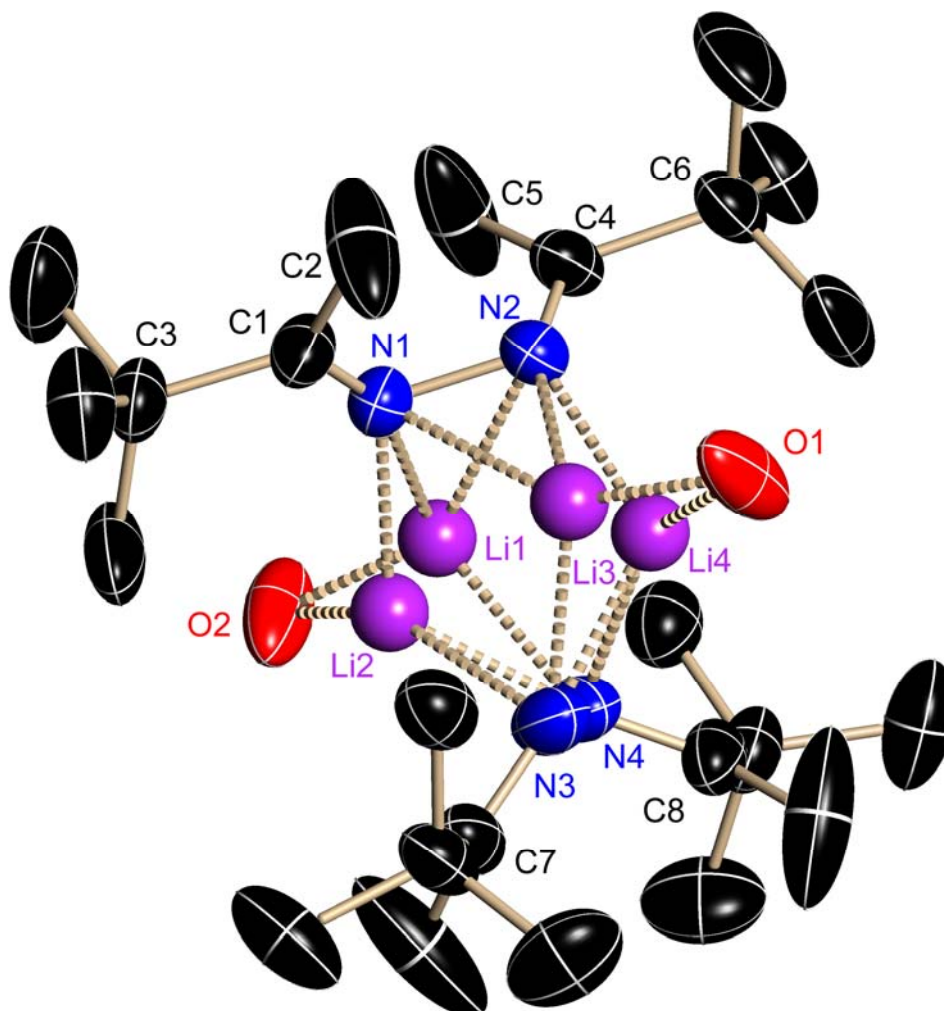
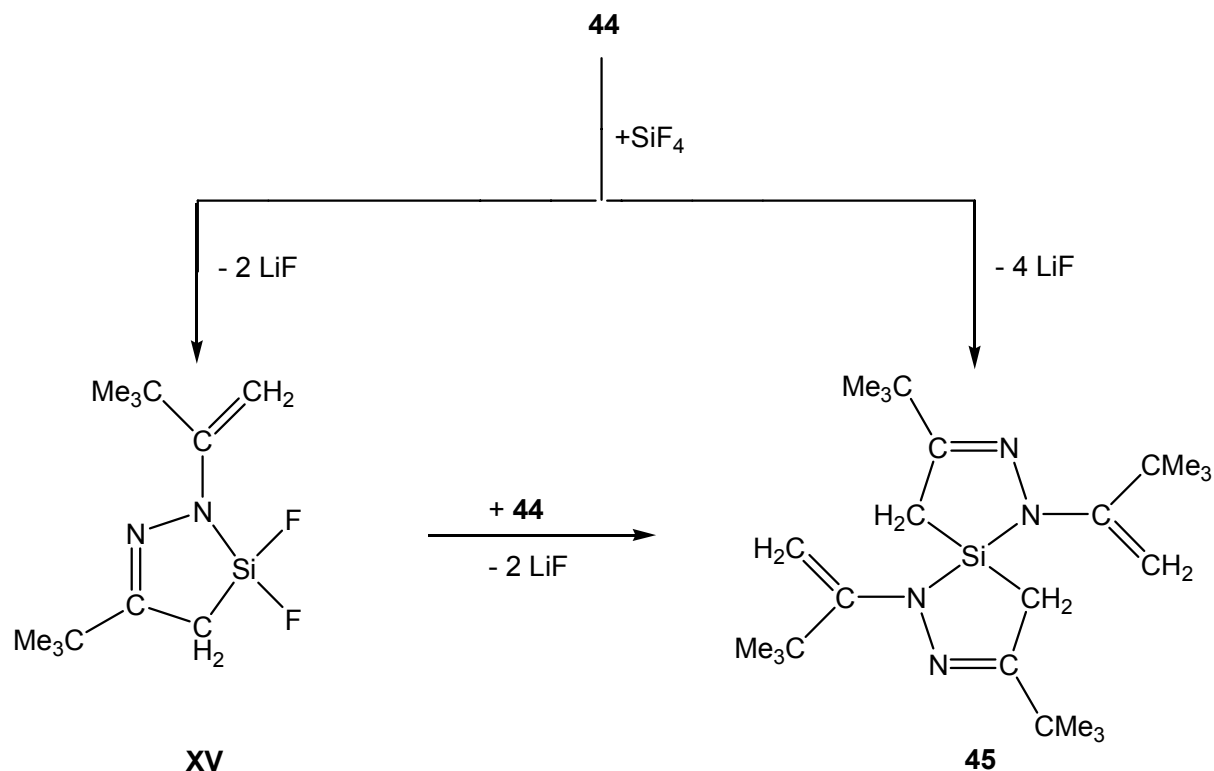


Abb. 34: Kristallstruktur der Verbindung **44**

Die Kristallstruktur von **44** bestätigt die Dilithierung des Ketazins. Aufgrund der mangelnden Qualität der Einkristalle muss auf die Angabe von Bindungslängen und -winkel verzichtet werden. Die Lithiumionen sind an den Hydrazonstickstoffen sowohl end-on als auch side-on koordiniert. Derartige Koordinationen sind von den Lithiumsalzen der Hydrazide bekannt^[28].

3.8.2 Synthese eines spirocyclischen Silylketazins

Die Umsetzung von **44** mit Tetrafluorsilan sollte zur Isolierung eines difluorfunktionellen 1,2-Diaza-3-sila-cyclopentens führen (Schema 11).



Schema 11: Reaktion von **44** mit Tetrafluorsilan

Das difluorfunktionelle 1,2-Diaza-sila-cyclopenten **XV** wurde unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht erhalten, da der entstehende fünfgliedrige Ring **XV** mit dem noch in Lösung befindlichen Dilithiumketazid **44** unter einer Imin-Enamin-Umlagerung zur spirocyclischen Verbindung **45** reagiert.

45 kann durch die Zugabe des Dilithiumsalzes **44** zu der halbäquimolaren Menge Tetrafluorsilan gezielt dargestellt werden^[91].

3.8.2.1 Kristallstruktur des spirocyclischen Silylketazins **45**

Aus *n*-Hexan konnten Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gezogen werden. Verbindung **45** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 35, Tab. 18).

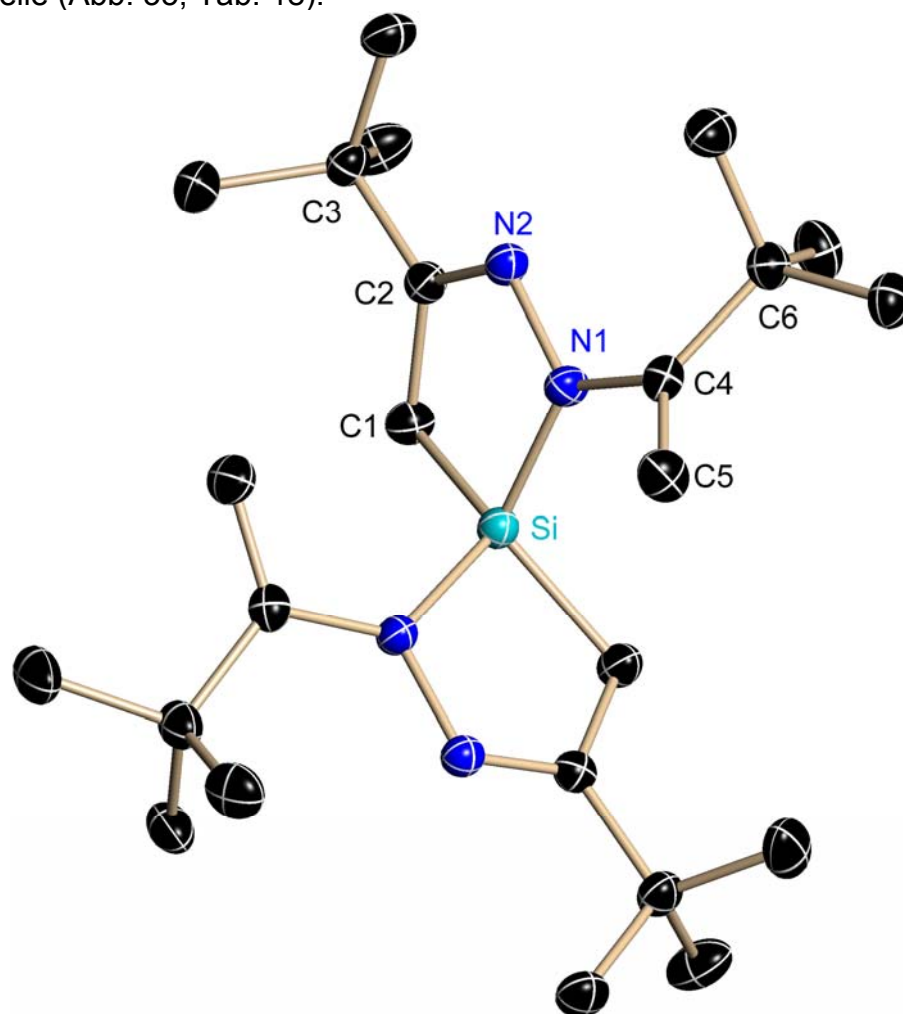


Abb. 35: Kristallstruktur von **45**

Tab. 18: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **45** mit Standardabweichungen

Si1–N1	173,55(11)	C4–N1–Si	128,61(8)
N1–C4	141,50(15)	N2–N1–Si	113,29(8)
C4–C5	133,51(18)	C4–N1–N1	117,87(10)
N1–N2	141,53(14)	N2–C2–C1	119,08(11)
N2–C2	128,56(16)	N2–C2–C3	118,78(11)
C2–C3	151,90(17)	C1–C2–C3	122,14(10)
C2–C1	151,54(17)	C1–Si–N1	91,01(5)
C1–Si	185,69(13)	N1–N2–C2	112,47(10)
		C2–C1–Si	102,12(8)

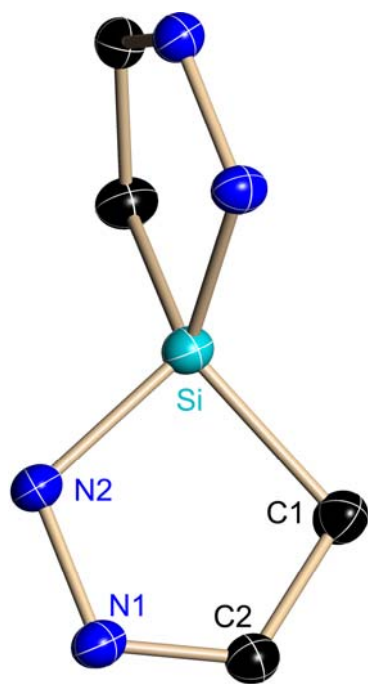


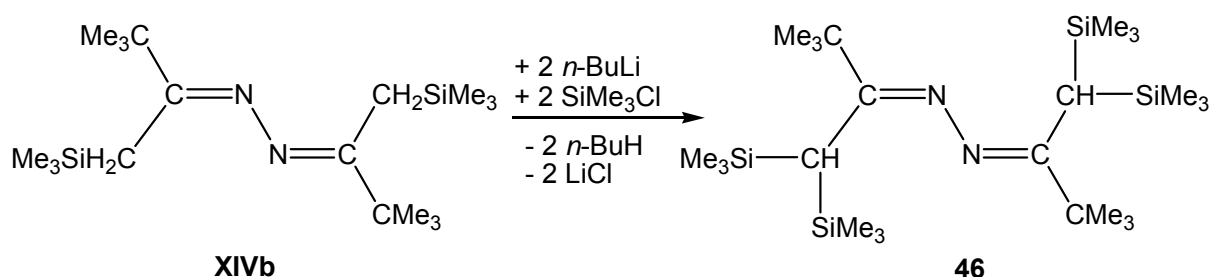
Abb. 36: **45** ohne
exocyclische C-Atome

Die Winkelsumme der Innenwinkel des fünfgliedrigen Ringes der asymmetrischen Einheit bestehend aus den Atomen Si–C1–C2–N1–N2 beträgt $537,97^\circ$. Da die Winkelsumme eines planaren Fünfecks 540° entspricht, ist der Ring annähernd planar. Die fünfgliedrigen Ringe stehen um 90° verdreht zueinander (Abb. 36). Das Kohlenstoffatom C2 ($\Sigma^\circ = 360^\circ$) und das Stickstoffatom N1 ($\Sigma^\circ = 359,77^\circ$) haben eine planare Umgebung.

Die C=C-Bindungsabstände (133,51 pm) entsprechen annähernd einer berechneten C=C-Doppelbindung (133 pm)^[126]. Die C=N-Doppelbindungslängen (128,56 pm) sind um ca. 6 pm länger als der berechnete Wert (122 pm)^[126]. Die N–N-Bindungsabstände sind hingegen um ca. 7 pm gegenüber dem Literaturwert (148 pm)^[126] verkürzt. Die Verbindung **45** enthält zwei Imin- und zwei Enamin-Einheiten.

3.8.3 Ein tetrakissilysubstituiertes Ketazin

Eine Viertsubstitution von Ketazinen mit Element-Halogen-Verbindungen ausgehend vom Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin **XIV** zu einem Tetrakissilylketazin ist bislang unbekannt. Die Umsetzung des dilithiierten Bis(*tert*-butyl-(trimethylsilyl)methylen)ketazins **XIVb** mit zwei Moläquivalenten Trimethylchlorsilan führt zum Tetrakissilylsubstituierten Ketazin **46** (Gl. 37).

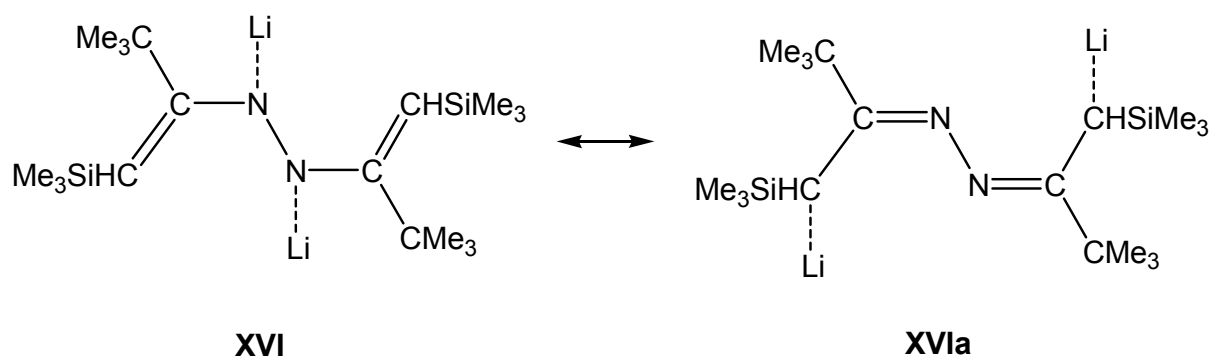


Gl. 37: Synthese des Tetrakissubstituierten Ketazins **46**

Bei Verbindung **46** handelt es sich um einen gelben Feststoff, der bei der Destillation in der Vorlage erstarrt.

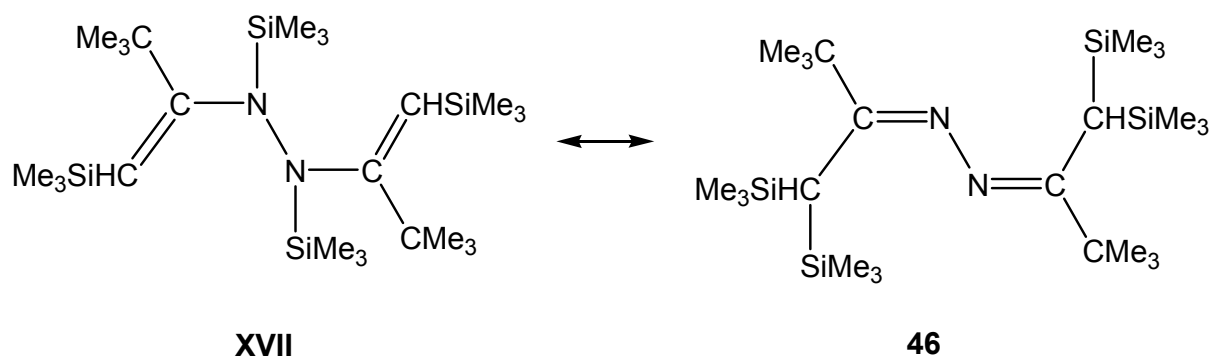
Dilithiumketazide bilden mit Dihalogensilanen unter einer Imin-Enamin-Umlagerung 1,2-Diaza-3-cyclopentene, wie Verbindung **45**.

Wie beispielsweise die Bildung von Lithiumenolaten bei der Keto-Enol-Tautomerie zeigt, bindet Lithium in der Regel am elektronegativsten Element im Molekül, d.h. im Fall von **46** würde eine Lithiierung der Stickstoffatome unter Bildung einer Enamin-Struktur **XVI** erfolgen. In Konkurrenz dazu steht die Bildung des Lithiumsalzes **XVIa**, das eine Imin-Struktur aufweist (Schema 12).



Schema 12: Mögliche Strukturen des Dilithiumketazides von 21

Nach Kenntnis der Struktur des Dilithiumketazides **44**, welches eine Li–N-Koordination aufweist, wäre in der Silylsubstitution von **XVI** bzw. **XVIa** die Bildung des Enamins **XVII** zu erwarten. Isoliert wird jedoch die Verbindung **46** mit der Diiminstruktur (Schema 13).



Schema 13: Mögliche Substitutionsprodukte

Nicht auszuschließen ist, dass die Bildung von **46** in einer nucleophilen 1,3-Silylgruppenwanderung vom Stickstoffatom zum Kohlenstoffatom begründet ist.

3.8.3.1 Kristallstruktur des Tetrakisilylketazins **46**

Durch Umkristallisation in Acetonitril wurden von der Verbindung **46** Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse isoliert. **46** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle (Abb. 37, Tab. 19).

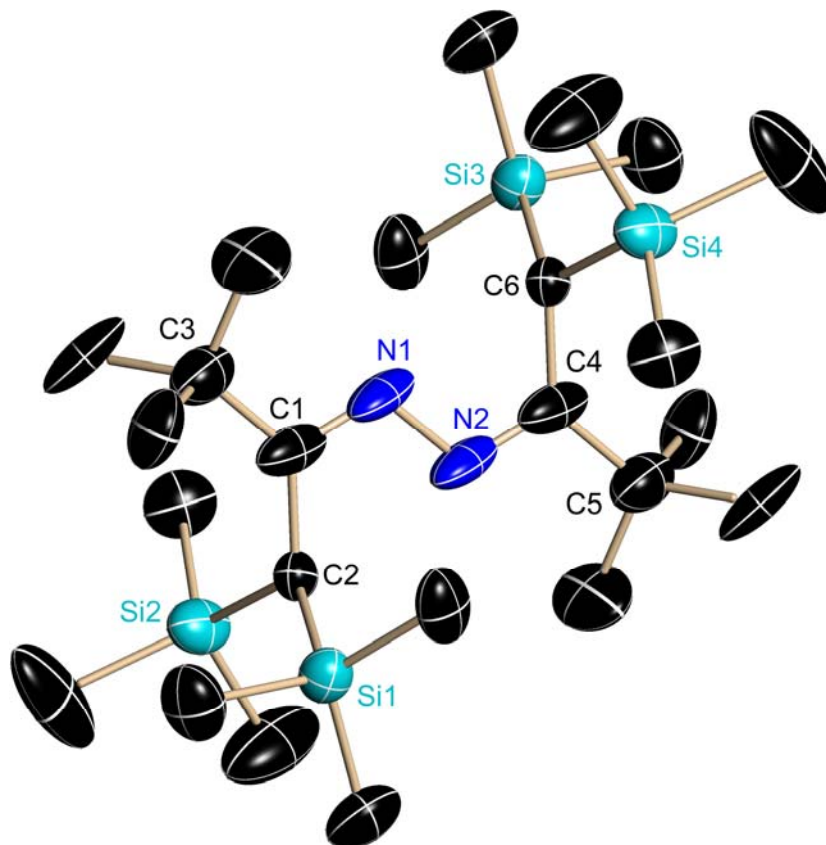


Abb. 37: Kristallstruktur von **46**

Tab. 19: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **46** mit Standardabweichungen

Si1–C2	187,1(8)	C1–N1–N2	115,0(4)
Si2–C2	192,0(8)	N1–C1–C2	112,4(4)
C2–C1	150,2(9)	N1–C1–C3	114,3(3)
C1–C3	154,1(6)	C2–C1–C3	133,2(5)
C1–N1	128,0(6)	C1–C2–Si1	117,2(5)
N1–N2	141,9(6)	C1–C2–Si2	113,8(5)
		Si1–C2–Si2	119,6(4)

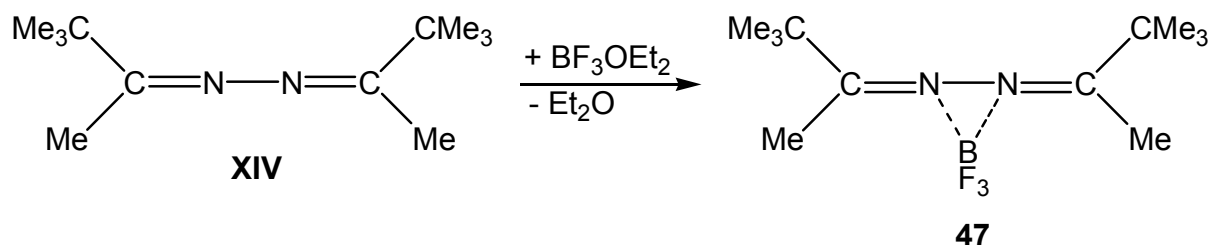
Die Bindungsabstände im Ketazingrundgerüst (C6–C4–N2–N1–C1–C2) sind aufgrund elektronischer Effekte alternierend gestreckt (C=N: 128,5 pm) und verkürzt (C–C: 150,4 pm) gegenüber den berechneten Werten (C=N: 122 pm, C–C:

154 pm)^[126]. Bei der Verbindung **46** liegt der seltene Fall vor, dass die „tetraedrischen“ Kohlenstoffatome C2 und C6, ohne den Wasserstoff, Winkelsummen von 350,60° aufweisen und von den großen Trimethylsilylsubstituenten in die Planarität gedrückt werden.

3.9 Reaktionen von Ketazinen mit Fluorboranen^[135]

3.9.1 Synthese eines Fluorboran-ketazin-adduktes

Bei der Umsetzung von Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin **XIV** mit der äquimolaren Menge BF₃OEt₂ konnte ein BF₃-Addukt eines Ketazins isoliert werden (Gl. 38).



Gl. 38: Synthese des Ketazin-BF₃-Adduktes **47**

Im ¹¹Bor-NMR-Spektrum ist ein scharfes Signal bei - 1,40 ppm sichtbar, das auf ein vierfach koordiniertes Boratom schließen lässt.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen, dass die Methyl- sowie *tert*-Butylgruppen äquivalent sind. Bei Raumtemperatur findet somit ein ständiger Austausch der BF₃-Einheit zwischen den Stickstoffatomen statt. Letztlich sollte eine Kristallstrukturanalyse Aufschluss geben, ob die BF₃-Einheit auch im festen Zustand zu beiden Stickstoffatomen koordinativen Kontakt hat.

3.9.1.1 Kristallstruktur des Fluorboranadduktes **47**

Aus Diethylether konnten Einkristalle der Verbindung **47** zur Röntgenstrukturanalyse gezogen werden. **47** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Abb. 38, Tab. 20).

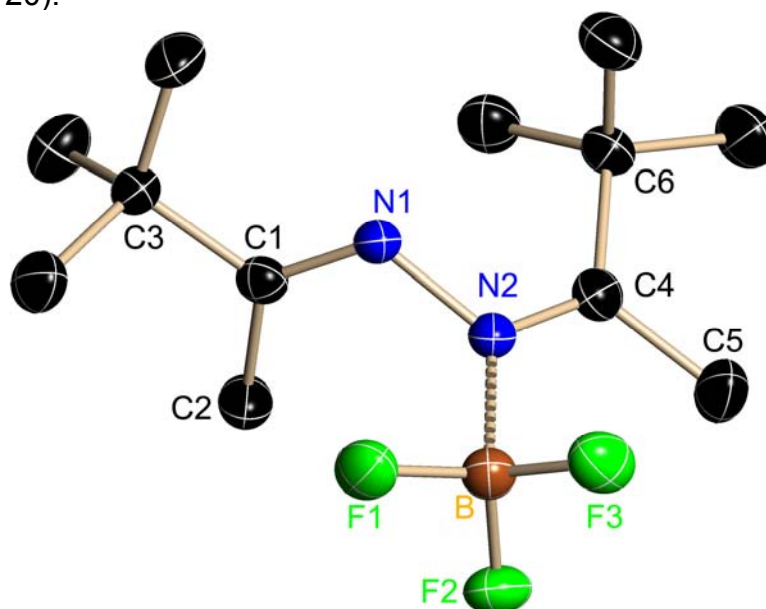


Abb. 38: Kristallstruktur von **47**

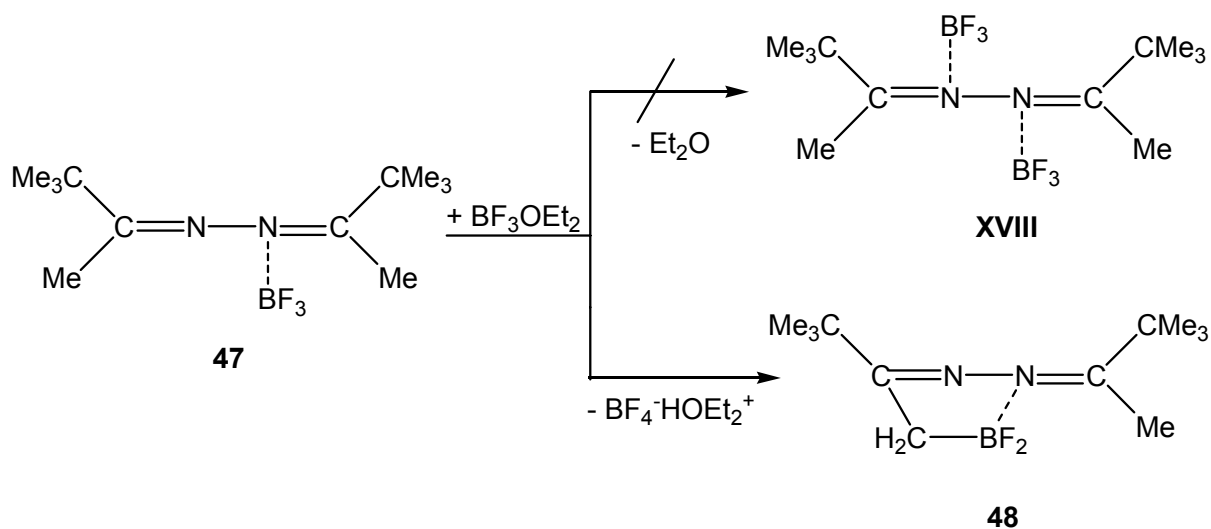
Tab. 20: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **47** mit Standardabweichungen

B–F1	136,6(3)	C4–N2–N1	119,39(18)
B–N2	165,0(3)	C4–N2–B	125,3(2)
N2–C4	128,9(3)	N1–N2–B	114,00(17)
C4–C5	150,8(3)	N2–C4–C5	117,7(2)
C4–C6	153,9(3)	N2–C4–C6	124,0(2)
N2–N1	143,5(3)	C5–C4–C6	118,25(18)
N1–C1	128,8(3)	N1–C1–C2	125,0(2)
C1–C2	148,7(3)	N1–C1–C3	115,81(19)
C1–C3	152,3(4)	C2–C1–C3	119,2(2)
		C1–N1–N2	115,23(17)

Die Atome C2–C1–N1–N2–C4–C5 liegen in einer Ebene. Das Lewis-saure Bor koordiniert sich an das sp-hybridisierte Stickstoffatom N2 (jetzt sp²-hybridisiert) des Ketazins. Die Winkelsumme des N2-Stickstoffatoms beträgt 358,69°, somit hat N2 eine planare Umgebung. Die Koordination des Trifluorborans an das N2-Atom hat keinen merklichen Einfluss auf die Bindungslängen, z.B. sind die C4–N2- und die N1–C1-Bindungsabstände gleich.

3.9.2 Reaktion des Fluorboranadduktes **47** mit BF_3OEt_2

Die weitere Umsetzung von **47** mit Trifluorborandiethyletherat sollte das Bis(trifluorboran)addukt **XVIII** ergeben. Es bildete sich jedoch das Azaazoniaboratacyclopenten **48** (Schema 14).



Schema 14: Synthese des Azaazoniaboratacyclopenten **48**

Die Verbindung **48** wurde von GROH durch Umsetzung von monolithiertem Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin **XIV** mit BF_3OEt_2 erhalten^[87].

Das Trifluorborandiethyletherat fungiert in diesem Fall unter Bildung des BF_4HOEt_2 als HF-Fänger. Die Difluorborangruppe in **48** koordiniert ein Hydrazonstickstoffatom unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringes.

3.9.2.1 Kristallstruktur des Azaazoniaboratacyclopentens 48

Durch Umkristallisation der Verbindung **48** in Diethylether konnten Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. **48** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (Abb. 39, Tab. 21).

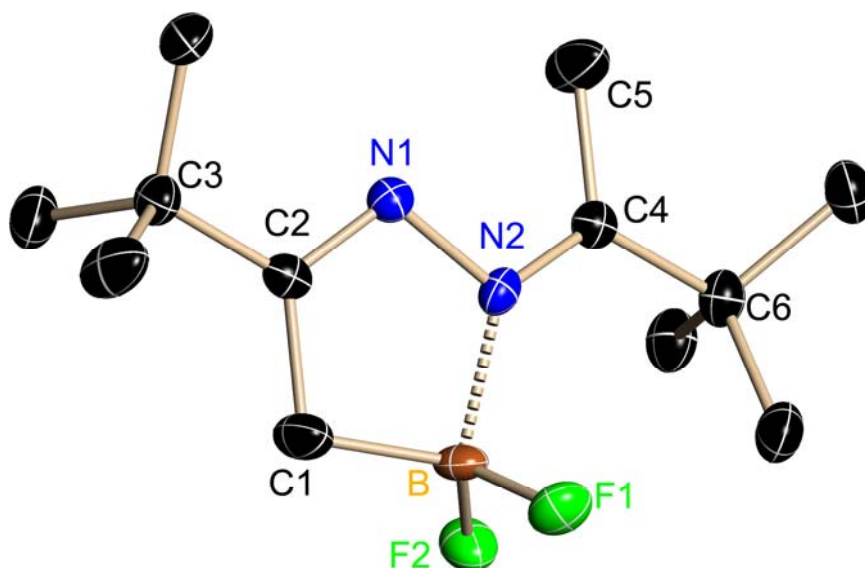


Abb. 39: Kristallstruktur der Verbindung 48

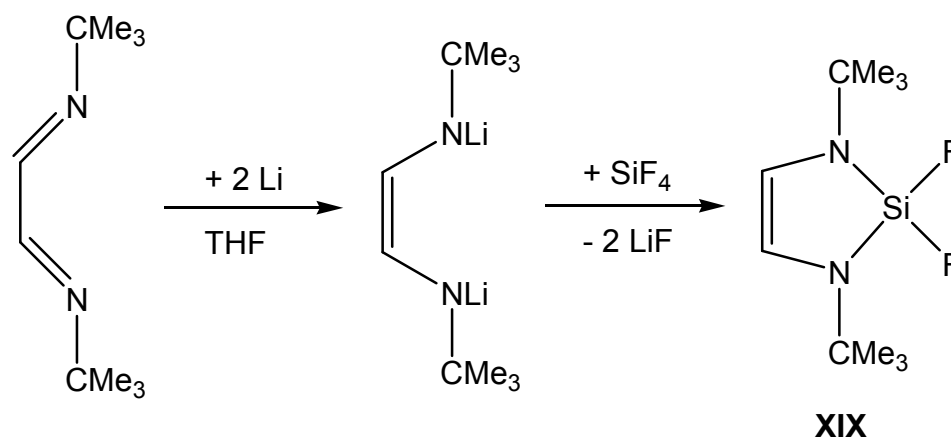
Tab. 21: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 48 mit Standardabweichungen

B–F1	137,8(5)	C4–N2–N1	114,1(3)
B–F2	139,9(5)	C4–N2–B	137,3(3)
B–C1	158,9(6)	N1–N2–B	108,4(3)
B⋯N2	168,4(5)	N1–C2–C1	117,6(3)
C1–C2	149,7(5)	N1–C2–C3	118,1(3)
C2–C3	151,8(5)	C1–C2–C3	124,3(3)
C2–N1	129,2(4)	N2–C4–C5	119,4(3)
N1–N2	143,8(4)	N2–C4–C6	124,0(3)
N2–C4	129,8(4)	C5–C4–C6	116,5(3)
C4–C5	150,8(5)	C2–N1–N2	109,8(3)
C4–C6	153,0(5)		

Das vierfach-koordinierte Boratom ist sp^3 -hybridisiert und mit dem Stickstoffatom N2 über eine Säure-Base-Adduktbindung verbunden. Der fünfgliedrige Ring ist planar. Die Borkoordination an das N2-Atom hat wiederum keinen Einfluss auf die C=N-Doppelbindungsabstände.

3.10 Reaktionen lithierter Hydrazone und Ketazine mit 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten XIX^[136]

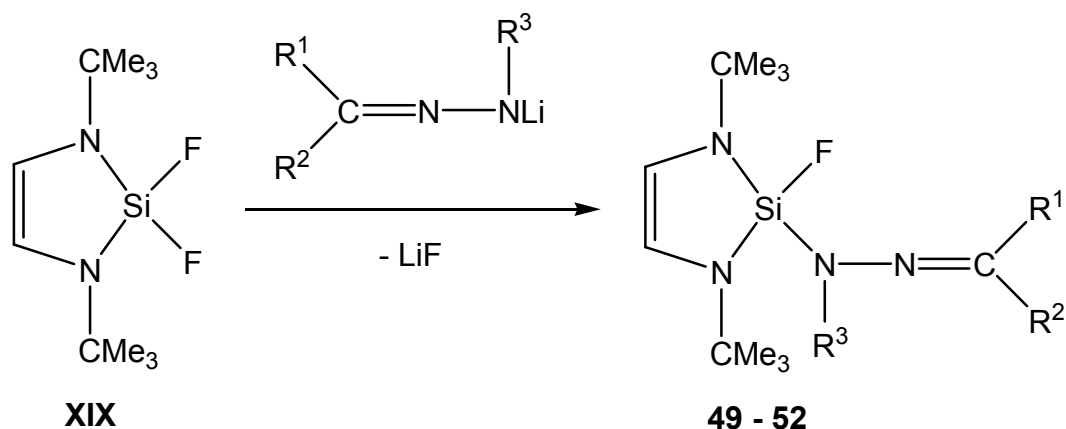
Das 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten XIX wurde 2004 erstmals im Arbeitskreis KLINGEBIEL dargestellt^[137] (Gl. 39).



Gl. 39: Darstellung des 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten XIX

3.10.1 Synthese der 2-Fluoro-2-hydrazono-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopentene 49 - 52

Reaktionen des Heterocyclus XIX mit Lithiumhydrazoniden führen unter thermischer LiF-Abspaltung zur Kopplung dieser Bausteine und Bildung Hydrazono-substituierter Ringe (Gl. 40).



	R ¹	R ²	R ³
49	Me	CMe ₃	H
50	CHMe ₂	CHMe ₂	H
51	Me	Me	Ph
52	Me	CMe ₃	SiMe ₃

Gl. 40: Synthese Hydrazon-substituierter Ringe

Die Verbindungen **49** - **52** werden in hohen Ausbeuten erhalten und sind nach mehrmaliger Umkristallisation aus *n*-Hexan als farblose Kristalle isolierbar.

3.10.1.1 Kristallstruktur der Verbindung **49**

Einkristalle der Verbindung **49** wurden zur Röntgenstrukturanalyse aus *n*-Hexan gezogen. **49** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pha*2₁ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 40, Tab. 22).

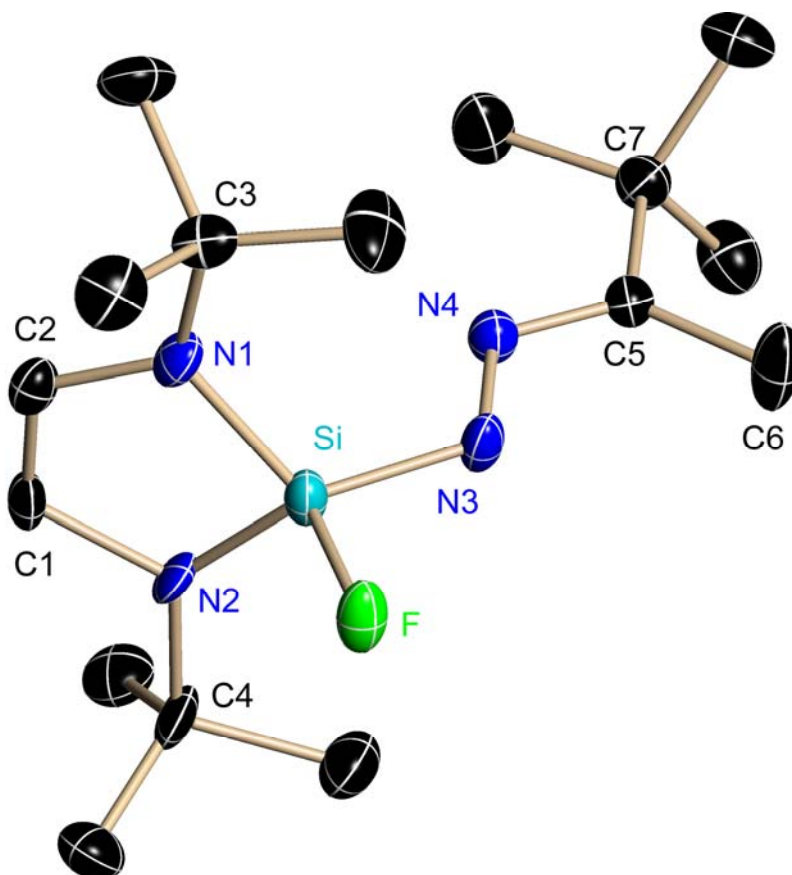


Abb. 40: Kristallstruktur von **49**

Tab. 22: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 49 mit Standardabweichungen

Si–F	160,40(1)	C1–C2	134,10(2)	C2–N1–C3	121,60(3)
Si–N3	169,40(1)	N3–N4	139,40(1)	C2–N1–Si	109,60(2)
Si–N2	170,70(3)	C5–N4	127,90(2)	C3–N1–Si	128,20(2)
Si–N1	171,40(3)	C5–C6	149,90(2)	C1–N2–C4	118,40(3)
N1–C3	149,10(5)	C5–C7	152,40(2)	C1–N2–Si	107,60(2)
N2–C4	148,50(5)	C1–N2	136,50(2)	C4–N2–Si	133,40(2)
		C2–N1	145,30(2)		

Der fünfgliedrige Ring ist planar. Die Stickstoffatome N1 und N2 haben Winkelsummen von $359,40^\circ$ und $359,40^\circ$ und sind somit planar umgeben. Die vergleichbaren Winkel am N1- und N2-Atom unterscheiden sich stark. Der exocyclische C4–N2–Si-Winkel beträgt $133,40^\circ$ und der C3–N1–Si-Winkel $128,20^\circ$. Ebenso unterscheiden sich die endocyclischen C2–N1–Si-Winkel ($109,60^\circ$) und C1–N2–Si-Winkel ($107,60^\circ$). Stark unterschiedlich sind auch die endocyclischen C–N-Bindungsabstände C1–N2 (136,50 pm) und C2–N1 (145,30 pm). Es handelt sich daher um ein unsymmetrisches Molekül. Der C1–N2-Bindungsabstand (136,50 pm) liegt zwischen dem berechneten Wert einer C–N-Einfachbindung (147 pm)^[126] und einer C=N-Doppelbindung (122 pm). Der C5–N4-Bindungsabstand (127,90 pm) ist gegenüber dem berechneten Wert (122 pm)^[126] um ca. 6 pm gestreckt. Dies führt zu einer Verkürzung der N3–N4-Bindung auf 139,40 pm gegenüber dem berechneten Wert (148 pm)^[126].

3.10.1.2 Kristallstruktur der Verbindung 50

Zur Röntgenstrukturanalyse wurden Einkristalle der Verbindung **50** aus *n*-Hexan isoliert. **50** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma*. Die symmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül. Die gesamte Formeleinheit wird durch eine Spiegelebene erzeugt (Abb. 41, Tab. 23).

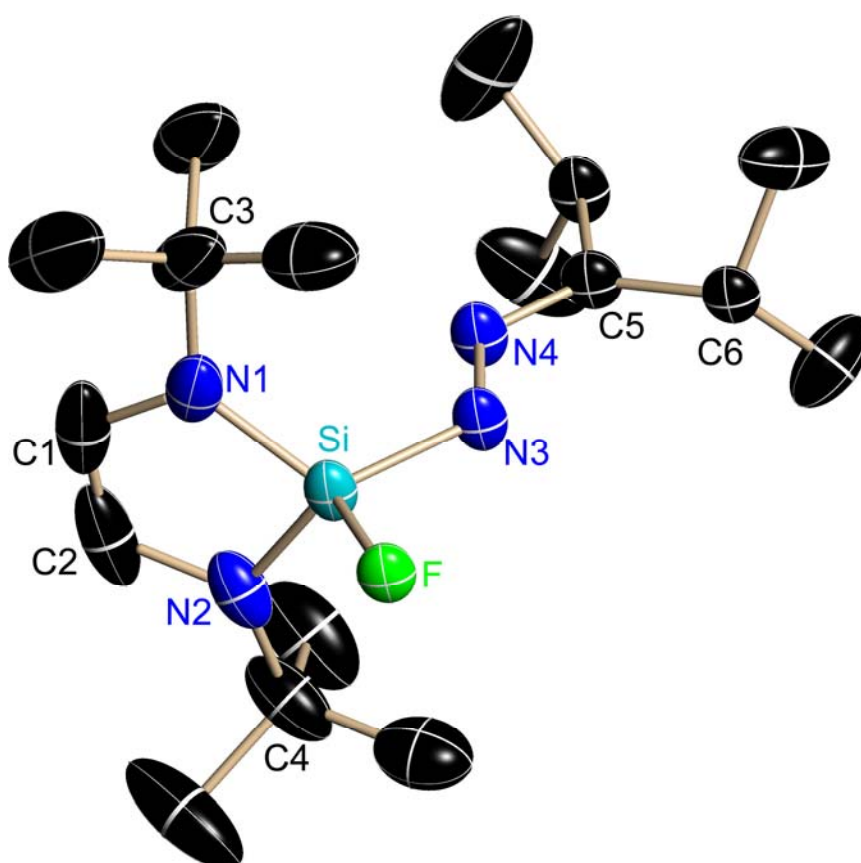


Abb. 41: Kristallstruktur von 50

Tab. 23: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 50 mit Standardabweichungen

Si–F	159,50(2)	C1–C2	132,00(2)	C1–N1–C3	120,60(3)
Si–N3	169,70(3)	N1–C1	140,70(4)	C1–N1–Si	108,90(3)
Si–N2	170,00(3)	N3–N4	139,20(4)	C3–N1–Si	129,40(2)
Si–N1	170,00(3)	N4–C5	128,40(5)	C2–N2–C4	120,60(3)
N1–C3	148,50(5)	C5–C6	152,70(5)	C2–N2–Si	108,90(3)
N2–C4	148,50(5)	N2–C2	140,70(4)	C4–N2–Si	129,40(2)
				N4–N3–Si	118,20(2)

Der fünfgliedrige Ring ist planar. Die endocyclischen Stickstoffatome N1 ($\Sigma^\circ = 358,90^\circ$) und N2 ($\Sigma^\circ = 358,90^\circ$) sind annähernd planar umgeben. Die

endocyclischen C1/C2–N1/N2-Bindungsabstände (140,70 pm) sind gegenüber den exocyclischen C3/C4–N1/N2-Bindungsabständen um 8,20 pm verkürzt. Die N4–C5-Doppelbindung (128,40 pm) ist um ca. 6 pm gegenüber dem Literaturwert (122 pm)^[126] gestreckt. Dies führt zu einer Verkürzung der N3–N4-Bindungslänge auf 139,20 pm gegenüber dem berechneten Wert (148 pm)^[126].

3.10.1.3 Kristallstruktur der Verbindung 51

Einkristalle der Verbindung **51** konnten aus *n*-Hexan gezogen und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. **51** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 42, Tab. 24).

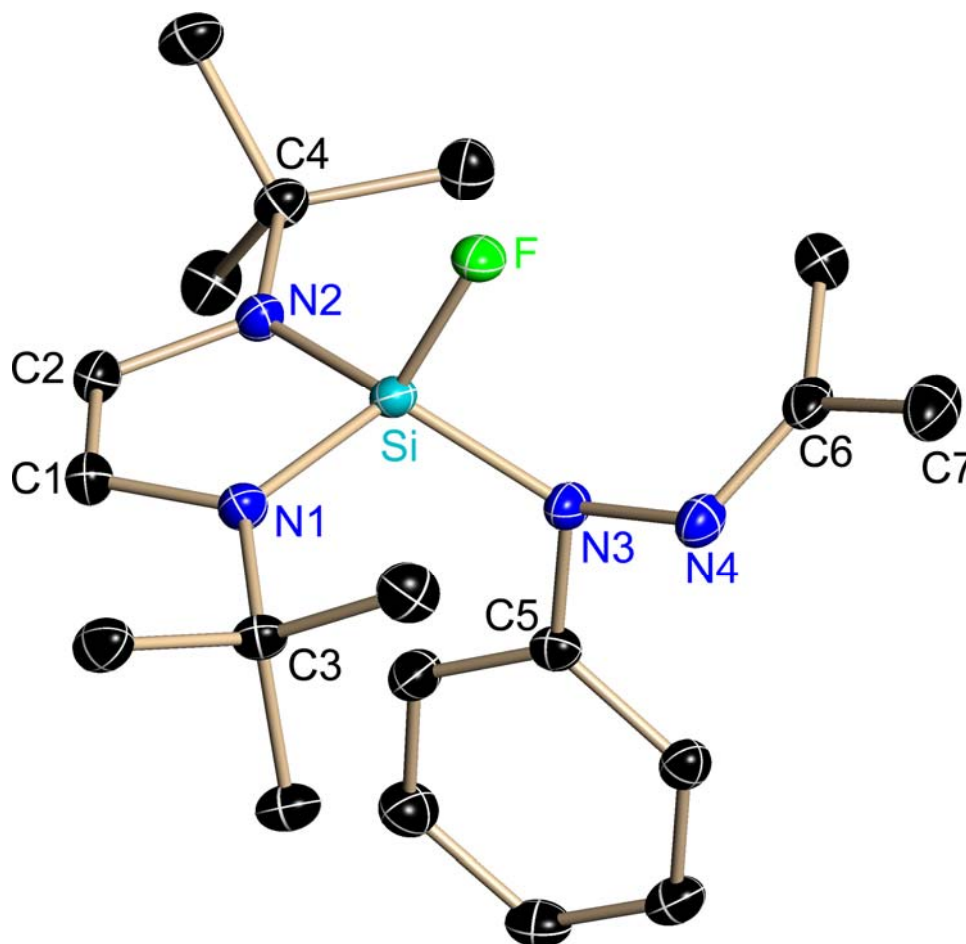


Abb. 42: Kristallstruktur von 51

Tab. 24: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **51** mit Standardabweichungen

Si–F	159,38(7)	C1–C2	133,72(16)	C1–N1–C3	121,20(9)
Si–N3	174,44(10)	N1–C1	141,66(14)	C1–N1–Si	107,82(7)
Si–N2	171,28(10)	N3–N4	145,67(13)	C3–N1–Si	129,87(8)
Si–N1	171,79(10)	N3–C5	141,64(14)	C5–N3–N4	112,01(8)
N1–C3	148,94(13)	N4–C6	127,92(15)	C5–N3–Si	122,58(7)
N2–C4	148,75(14)	N2–C2	142,17(15)	N4–N3–Si	114,74(7)
				F–Si–N3	100,73(4)
				F–Si–N2	113,31(4)
				F–Si–N1	112,82(4)

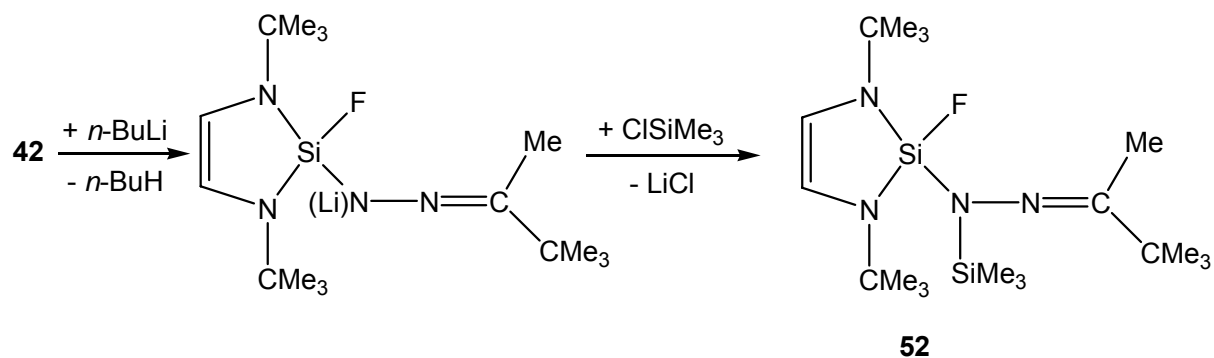
Ein Vergleich der Molekülstrukturen von **49** und **51** verdeutlicht den besonderen Einfluss des Phenylsubstituenten in **51**.

Die exocyclische Si–N3-Bindung wird um 5 pm auf 174,44 pm gestreckt. Das Stickstoffatom N3 hat mit einer Winkelsumme von 349,33° eine trigonal pyramidale Umgebung. Die endocyclischen Stickstoffatome sind mit Winkelsummen von $\Sigma^\circ\text{N1} = 358,89^\circ$ und $\Sigma^\circ\text{N2} = 359,98^\circ$ annähernd planar umgeben.

Die N–N-Bindungslänge in **51** ist um ca. 6 pm gegenüber der N–N-Bindungslänge in **49** gestreckt. Die endocyclischen C–N-Bindungen (N1–C1 = 141,66 pm, N2–C2 = 142,17 pm) sind ähnlich wie in **49** und sind um 5 pm gegenüber dem Literaturwert (147 pm)^[126] verkürzt.

3.10.2 Nachweis des Lithiumsalzes des Hydrazono-substituierten DSCPs **52**

Die Umsetzung von **49** mit *n*-Butyllithium führt unter Butanabspaltung zum Lithiumsalz des Hydrazono-substituierten Diazasilacyclopentens. Der Nachweis des Lithiumsalzes gelingt in der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan. Das Li⁺-Ion wird unter thermischer LiCl-Abspaltung durch eine SiMe₃-Gruppe substituiert, und es entsteht Verbindung **52** (Gl. 41).



Gl. 41: Synthese von 52

Eine Fluorsilanabspaltung unter Ausbildung eines Silaketazins wie bei der Synthese von Iminosilenen aus lithiierten Aminofluorsilanen^[138, 139] wird nicht beobachtet.

3.10.2.1 Kristallstruktur der Verbindung 52

Aus *n*-Hexan konnten Einkristalle von **52** zur Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. **52** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 43, Tab. 25).

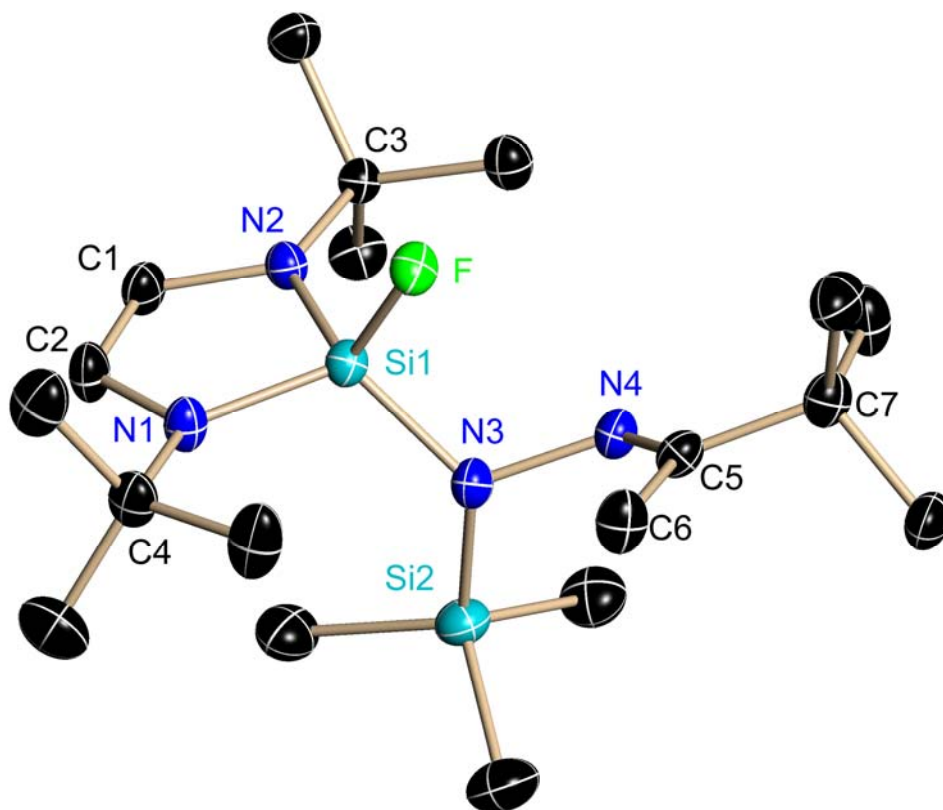


Abb. 43: Kristallstruktur von 52

Tab. 25: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **52** mit Standardabweichungen

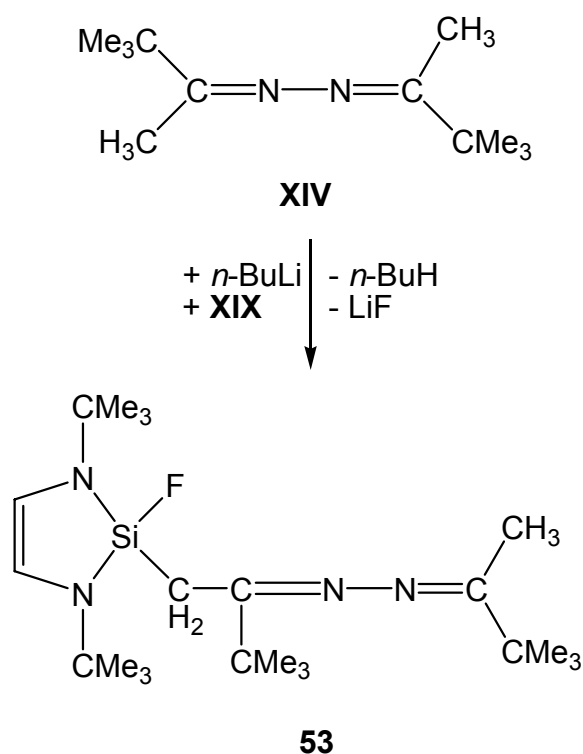
Si1–F	159,56(15)	C2–N1–C4	118,80(2)
Si1–N3	171,20(2)	C2–N1–Si1	108,64(16)
Si1–N2	172,10(2)	C4–N1–Si1	131,87(16)
Si1–N1	172,00(2)	C1–N2–C3	119,64(19)
Si2–N3	175,80(2)	C1–N2–Si1	108,74(16)
N3–N4	147,70(3)	C3–N2–Si1	131,24(15)
C1–C2	133,3(4)	N4–N3–Si1	116,22(15)
N1–C2	141,30(3)	N4–N3–Si2	109,20(14)
N1–C7	148,90(3)	Si1–N3–Si2	126,27(12)
N4–C5	127,50(3)		
N2–C3	147,70(3)		
N2–C1	140,80(3)		

Die Bindungslängen und -winkel des fünfgliedrigen Heterocyclus werden in dem erwarteten Bereich gefunden (vgl. **50**, **51**). Das Stickstoffatom N3 hat eine Winkelsumme von $351,70^\circ$ und hat somit eine trigonal pyramidale Umgebung. Der Si2–N3-Bindungsabstand (175,80 pm) ist im Vergleich zu dem Si1–N3-Bindungsabstand um 4,60 pm gestreckt.

3.11 Darstellung acyclischer und cyclischer Ketazin-substituierter 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene, 53 - 55^[136]

3.11.1 Darstellung der Ketazino-substituierten Verbindungen 53 - 55

In der Reaktion des monolithiierten Bis(*tert*-butylmethyl)ketazins **XIV** mit dem difluorfunktionellen DSCP **XIX** entsteht unter LiF-Abspaltung das acyclische monosubstituierte Ketazino-DSCP **53** (Gl. 42).

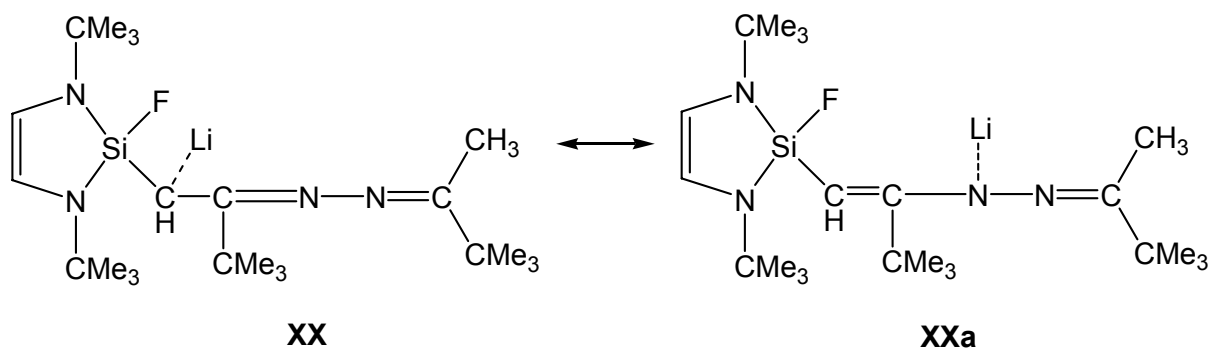


Gl. 42: Darstellung des Ketazino-DSCPs **53**

Das ¹H-NMR-Spektrum von **53** zeigt für die Protonen der *tert*-Butylgruppen des fünfgliedrigen Ringes zwei unterschiedliche Verschiebungen bei 1,25 ppm und 1,27 ppm. Erstere spaltet über eine ⁵J_{HF}-Kopplung von 0,33 Hz zu einem Dublett auf. Die *tert*-Butylgruppen sind nicht äquivalent. Die Wasserstoffatome der CH₂-Gruppe haben jeweils zwei verschiedene Verschiebungen (2,33 ppm und 2,87 ppm), die jeweils zu einem Dublett mit sehr großen ²J_{HH}-Kopplungskonstanten von 17,40 Hz aufspalten. Die H-Atome der HC=CH-Doppelbindung sind ebenfalls nicht äquivalent und spalten bei 5,72 bzw. 5,73 ppm mit einer ⁴J_{HF}-Kopplung von 0,31 bzw. 0,50 Hz auf.

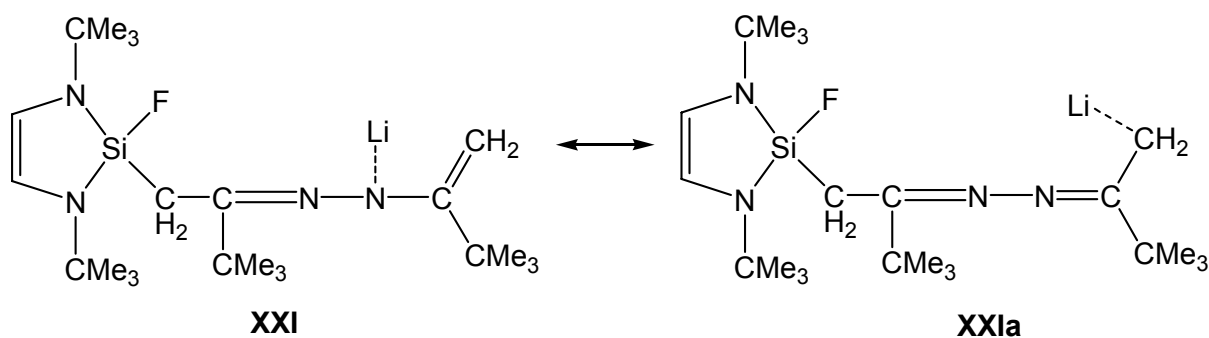
Das ^{15}N -NMR-Spektrum zeigt für die Stickstoffatome des fünfgliedrigen Ringes zwei Signale bei $-290,97$ ppm und $-290,10$ ppm, die jeweils über eine $^2J_{\text{NF}}$ -Kopplung von $7,80$ bzw. $8,15$ Hz zu einem Dublett aufspalten. Die NMR-Spektren verdeutlichen die Nichtäquivalenz der Atome und Gruppen des fünfgliedrigen Ringes.

Im Molekül **53** existieren zwei Arten von aciden Wasserstoffatomen. Aufgrund des elektronenanziehenden Effekts des Fluoratoms wurde erwartet, dass der Wasserstoff der CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zur SiF -Gruppierung die größere Acidität aufweist und somit das Lithiumsalz **XX** bildet. Da das Lithiumatom in der Regel das elektronegativere Element im Molekül bindet, wäre als Konkurrenz eine Lithiierung des Stickstoffatoms unter Bildung einer Enamin-Struktur **XXa** möglich, wie es bei der Keto-Enol-Tautomerie bekannt ist (Schema 15).



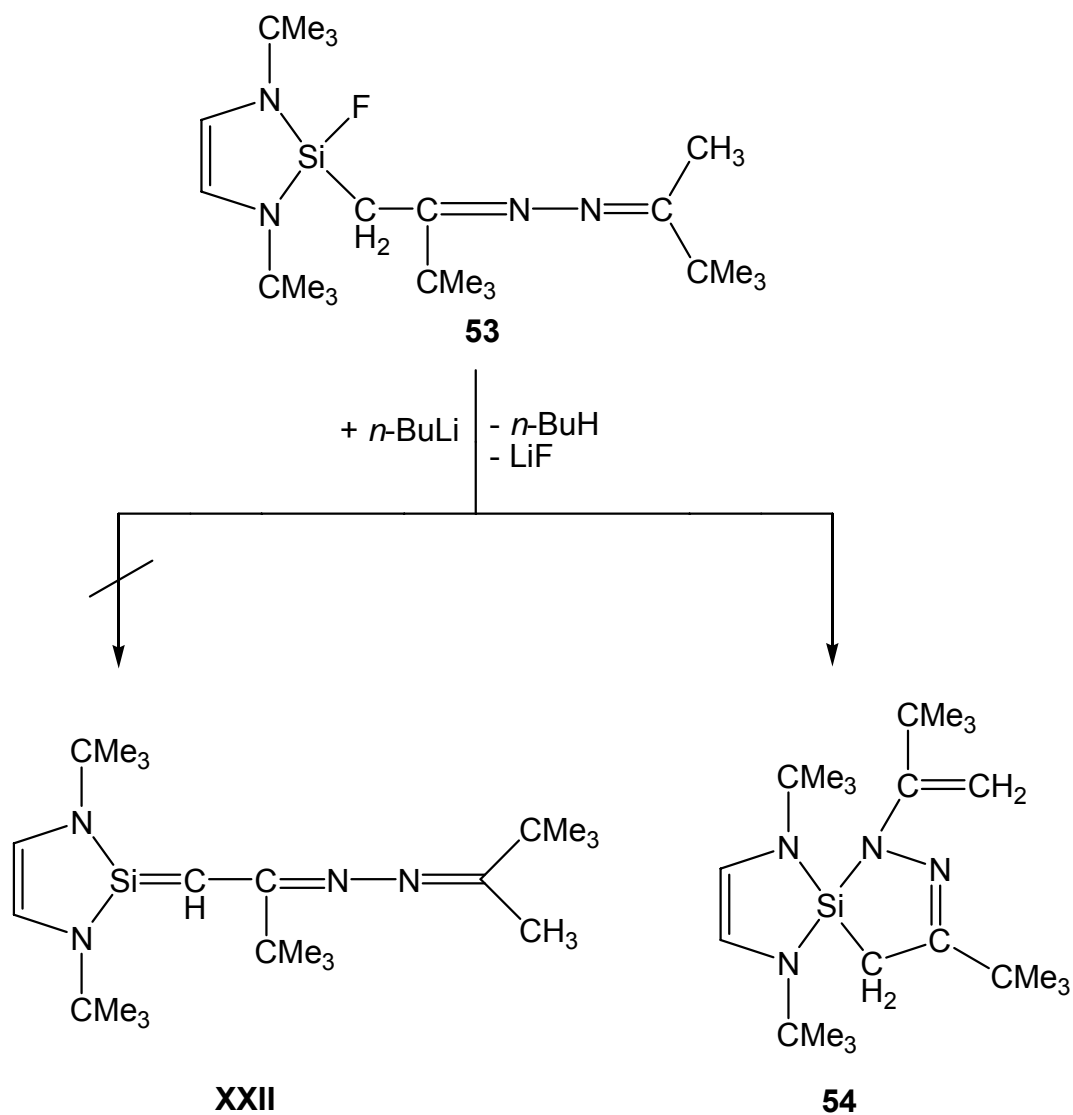
Schema 15: Imin-Enamin-Tautomerie

Die zweite Möglichkeit ist die Lithiierung der endständigen Methylengruppierung, die natürlich ebenfalls in einer Imin-Enamin-Tautomerie zu einem Lithium-Stickstoff-Kontakt führen sollte (Schema 16).



Schema 16: Imin-Enamin-Tautomerie

Präparative Resultate ergeben, dass die Lithiierung von **53** an der endständigen Methylgruppe unter einer Imin-Enamin-Tautomerie erfolgt, Schema 16. Lithium hat somit Hydrazonid-Kontakt. Das Silaethen **XXII** wird nicht gebildet, sondern es entsteht die spirocyclische Verbindung **54** (Schema 17).



Schema 17: Synthese von **54**

3.11.1.1 Kristallstruktur des Spirocyclus 54

Einkristalle der Verbindung **54** aus *n*-Hexan eigneten sich zur Röntgenstrukturanalyse. **54** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 44, Tab. 26).

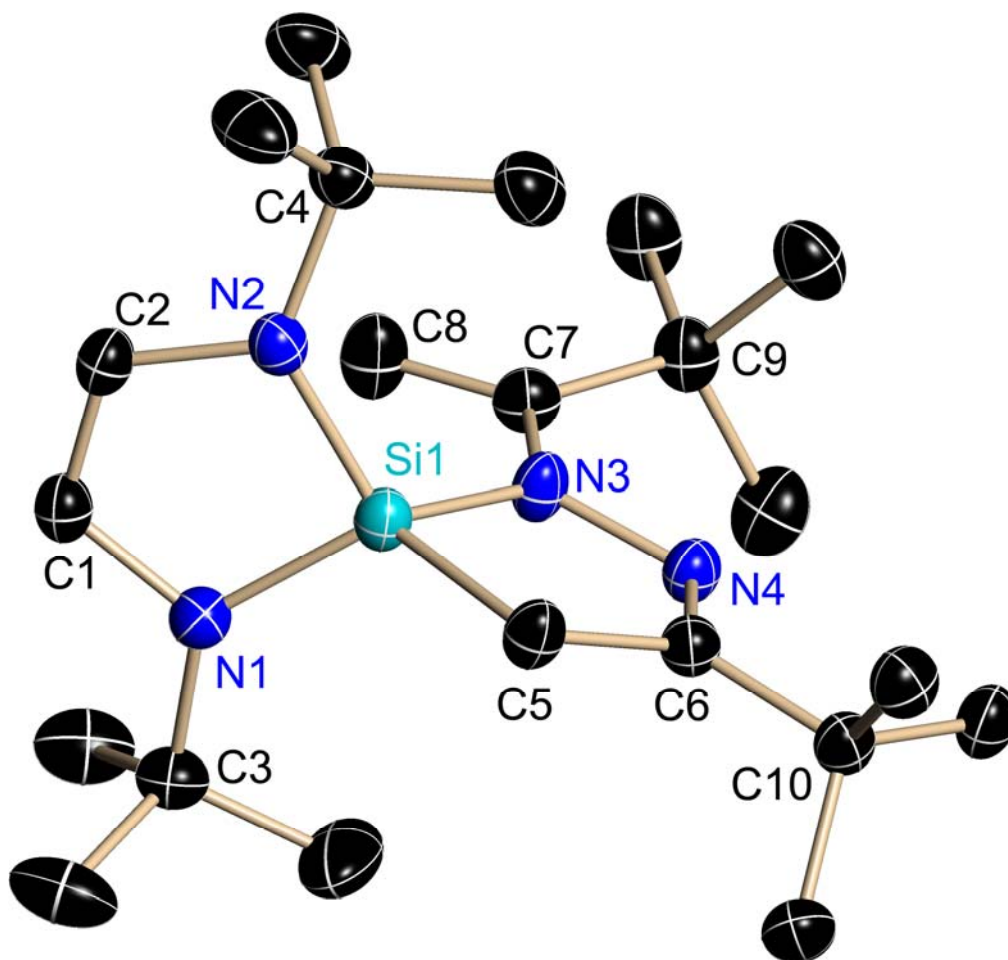


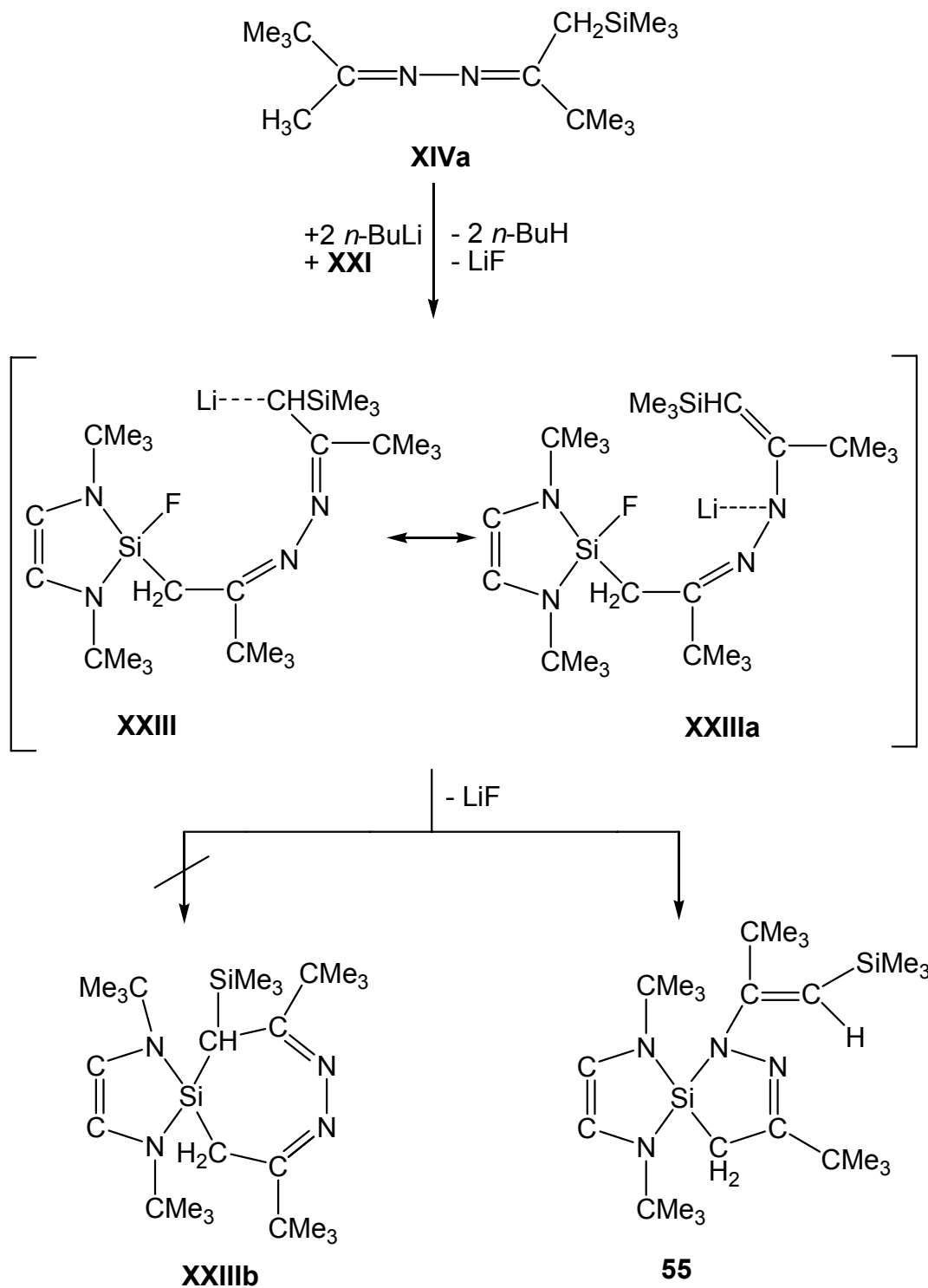
Abb. 44: Kristallstruktur der Verbindung 54

Tab. 26: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **54** mit Standardabweichungen

Si1–N2	172,60(1)	C1–N1–Si1	108,90(9)
Si1–N1	172,70(1)	C1–N1–C3	119,70(12)
Si1–N3	175,40(1)	C3–N1–Si1	131,00(10)
Si1–C5	186,30(2)	C2–N2–C4	118,80(11)
N3–N4	141,20(2)	C2–N2–Si1	108,74(9)
N3–C7	142,10(2)	C4–N2–Si1	131,00(9)
N4–C6	128,70(2)	N4–N3–C7	118,50(11)
C7–C8	132,80(2)	N4–N3–Si1	113,27(8)
N1–C1	141,10(2)	C7–N3–Si1	128,00(10)
C1–C2	133,30(2)	C6–N4–N3	113,54(11)

Die beiden fünfgliedrigen Ringe der Verbindung **54** sind planar. Die Stickstoffatome N2 ($\Sigma^\circ\text{N2} = 358,60^\circ$), N3 ($\Sigma^\circ\text{N3} = 359,80^\circ$) und N4 ($\Sigma^\circ\text{N4} = 359,60^\circ$) haben eine annähernd planare Umgebung. Die fünfgliedrigen Ringe stehen jeweils um 90° verdreht zueinander. Die *tert*-Butylgruppen der Stickstoffatome N1 und N2 nehmen eine ekliptische Position zueinander ein. Die Si1–C5-Bindung (186,60 pm) ist gegenüber dem Literaturwert (194 pm)^[126] um ca. 8 pm verkürzt. Grund dafür ist der Einfluss der elektronenreichen C6=N4-Doppelbindung und der π -Konjugationseffekt des Cyclopentenrings, der das Si-Atom positiv polarisiert. Die C=N-Doppelbindung von 128,70 pm ist um ca. 6 pm gegenüber dem berechneten Wert (122 pm)^[126] gestreckt.

Die Reaktion des Bis(*tert*-butyl)-trimethylsilylmethylenketazins **XIVa** mit der bimolaren Menge *n*-Butyllithium und der äquimolaren Menge des DSCP **XIX** zeigt, dass eine Erstsabstition am α -C-Atom des Imins (CH_3 -Gruppe) erfolgt. Eine intramolekulare Lithiumfluorid-Abspaltung am N-Atom des Enamins führt jedoch zur Bildung des Spirocyclus **55** (Schema 18).



Schema 18: Darstellung der Verbindung **55**

Trotz des Silylsubstituenten der Methylengruppe, der die Basizität des Methylenkohlenstoffatoms mit einem +I-Effekt erhöht und somit die Lithiierung dieses Kohlenstoffatoms begünstigt, wird die Iminstruktur **XXIII** nicht erhalten. Das Lithiumatom orientiert sich zum elektronegativeren Stickstoff unter Bildung der Enaminstruktur **XXIIIa**. Die Folge ist die Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringes mit einer exocyclischen Enamin- und einer endocyclischen Imin-Einheit unter LiF-Eliminierung. Durch den sterischen Anspruch der Substituenten des 1,3-Diaza-2-silacyclopentens und des Silylketazins wird die spirocyclische Verbindung **55** erhalten. Mit dem Imin, dem freien Elektronenpaar des drei-bindigen Stickstoffatoms und der C=C-Doppelbindung enthält der Silaketazinpart des Moleküls ein 6π -System.

3.11.1.2 Kristallstruktur des Spirocyclus **55**

Von der spirocyclischen Verbindung **55** konnten aus *n*-Hexan Einkristalle gezogen werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass **55** monoklin in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert (Abb. 45, Tab. 27).

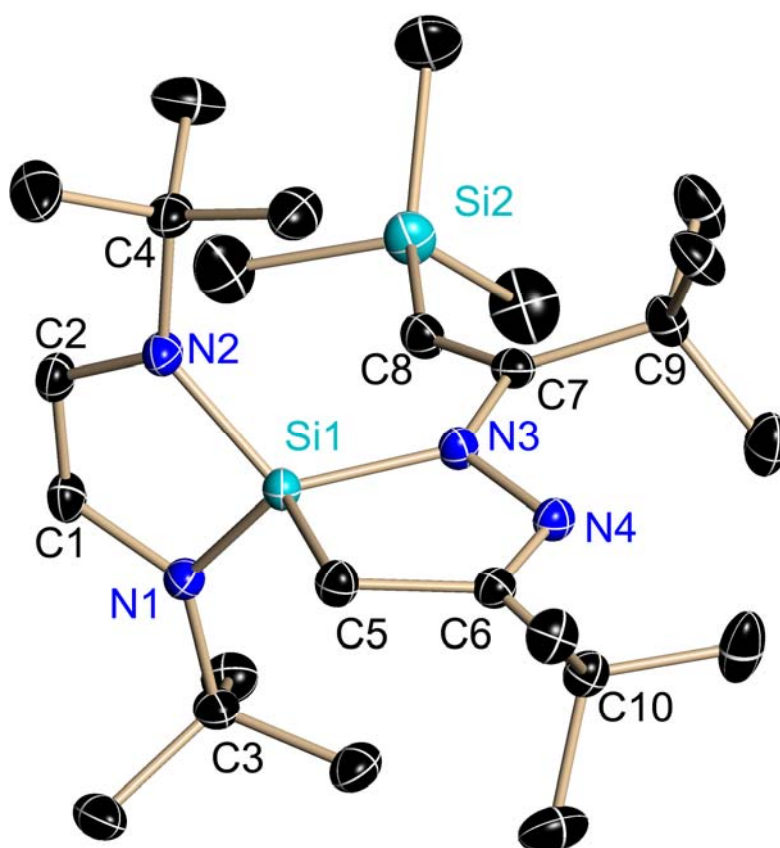


Abb. 45: Kristallstruktur von **55**

Tab. 27: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **55** mit Standardabweichungen

Si1–C5	187,10(13)	N2–Si1–N3	118,00(6)
Si1–N3	176,33(12)	N3–Si1–C5	90,54(5)
Si1–N1	172,57(11)	N1–Si1–C5	118,34(6)
Si1–N2	172,92(12)	N2–Si1–N1	93,11(5)
Si2–C8	186,55(14)	C1–N1–C3	119,70(10)
N3–N4	141,28(14)	C1–N1–Si1	109,01(0)
C1–C2	133,79(19)	C3–N1–Si1	130,61(9)
C5–C6	150,92(18)	C2–N2–C4	118,71(11)
N4–C6	128,72(17)	C2–N2–Si1	108,70(9)
N3–C7	142,28(16)	C4–N2–Si1	131,38(9)
C7–C8	135,23(19)	N4–N3–Si1	112,72(8)
N1–C1	141,79(17)	N4–N3–C7	118,23(10)
N1–C3	148,62(17)	C7–N3–Si1	128,68(9)
N2–C2	141,29(17)	N4–C6–C5	118,75(11)
N2–C4	148,21(17)	N4–C6–C10	118,85(71)
		C5–C6–C10	122,39(11)

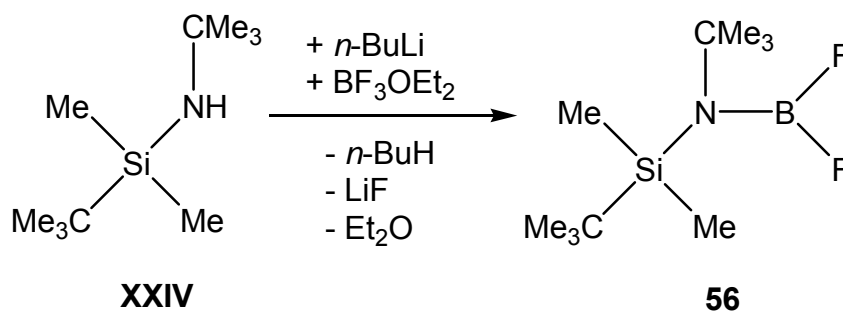
Die Stickstoffatome N1 ($\Sigma^\circ\text{N1} = 359,32^\circ$), N2 ($\Sigma^\circ\text{N2} = 358,79^\circ$) und N3 ($\Sigma^\circ\text{N3} = 359,63^\circ$) haben eine planare Umgebung. Das Siliciumatom Si1 hat aufgrund der Winkelsumme von 420° eine verzerrt tetraedrische Umgebung und ist sp^3 -hybridisiert. Die planaren fünfgliedrigen Ringe stehen wie bei **54** um 90° verdreht zueinander. Das ungesättigte Kohlenstoffatom hat mit einer Winkelsumme von 360° eine planare Umgebung. Der Si1–C8-Bindungsabstand (186,55 pm) ist wie in **54** gegenüber dem berechneten Wert von 194 pm^[126] um ca. 8 pm verkürzt. Grund dafür ist wie bei **54** der Einfluss der elektronenreichen C2=N1-Doppelbindung und der π -Konjugationseffekt des Cyclopentenrings, der das Si-Atom positiv polarisiert. Die C6=N4-Doppelbindung (128,72 pm) ist gegenüber dem berechneten Wert (122 pm)^[126] wie in **54** um ca. 6 pm gestreckt. Die endocyclische C1=C2- (133,79 pm) und die exocyclische C7=C8-Bindung (135,23 pm) liegen erwartungsgemäß im Bereich einer berechneten C=C-Bindung (133 pm)^[126].

3.12 Wege zu einem monomeren und dimeren Amino-imino-boren

Die Stabilisierung monomerer Amino-imino-borane ist abhängig von der Größe der Substituenten am Amino- und Iminostickstoff. Durch die Einführung sperriger Substituenten, sowohl am Amino- als auch am Iminostickstoff, lässt sich die Spezies $R'_2N-B=N-R$ kinetisch stabilisieren.

Eine Synthesestrategie für Amino-imino-borene ist die thermisch induzierte Eliminierung von Halogensilan^[106]. Diaminoborane des Typs $R_2NB(NR'SiMe_3)X$ sind sehr gute Bausteine für die Synthese von Amino-imino-borenen, wenn Me_3SiX bei möglichst tiefer Temperatur eliminiert werden kann^[117].

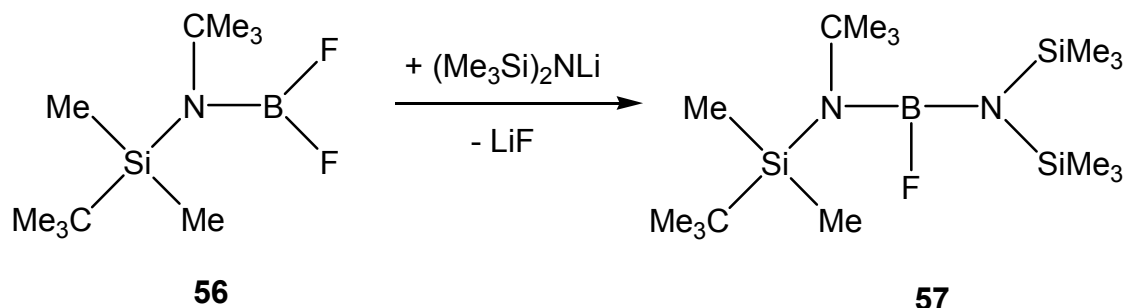
In der Reaktion des *tert*-Butyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amins **XXIV** mit *n*-Butyllithium und Trifluorborandiethyletherat wurde das difluorfunktionelle Aminoboran **56** als ein Baustein zur Synthese eines Amino-imino-borens erhalten (Gl. 43).



Gl. 43: Synthese des Difluoraminoborans **56**

Vorangegangene Arbeiten zeigten, dass bei der Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid mit BF_3OEt_2 nicht das Monosubstitutionsprodukt, das Difluoraminoboran, sondern das Disubstitutionsprodukt, das Diaminofluorboran, erhalten wird^[140]. Sperrige Substituenten an der Aminogruppe bzw. Silylgruppe, wie z.B. *tert*-Butyl, stabilisieren kinetisch das Monosubstitutionsprodukt, so dass das Difluoraminoboran **56** erhalten wird.

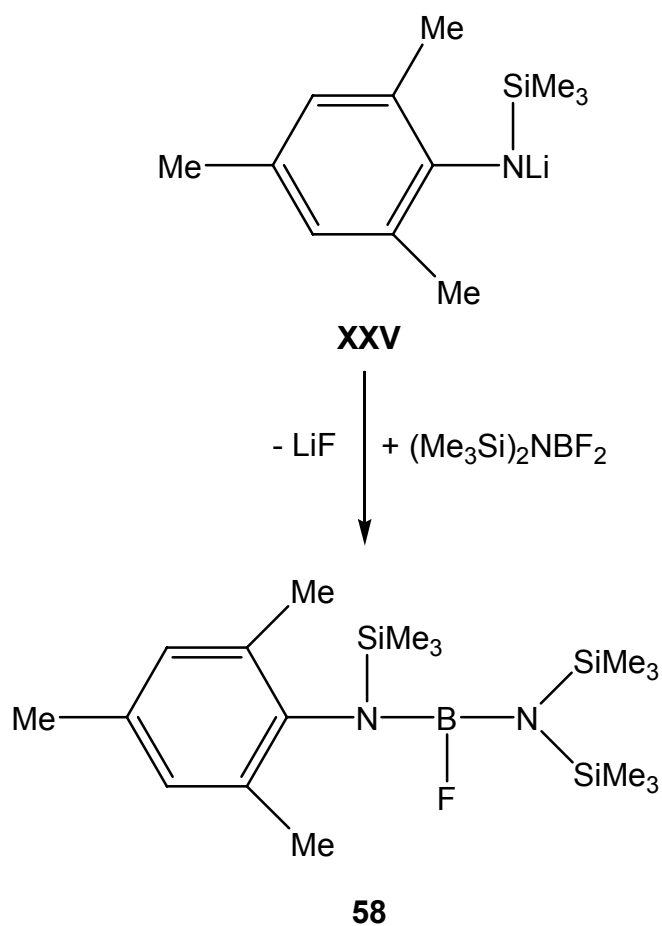
Zur Synthese eines Diaminofluorborans als Vorstufe zur Isolierung eines Amino-imino-borens wurde **56** mit Bis(trimethylsilyl)amid zum Diaminofluorboran **57** umgesetzt (Gl. 44).



Gl. 44: Synthese des Aminofluorborans **57**

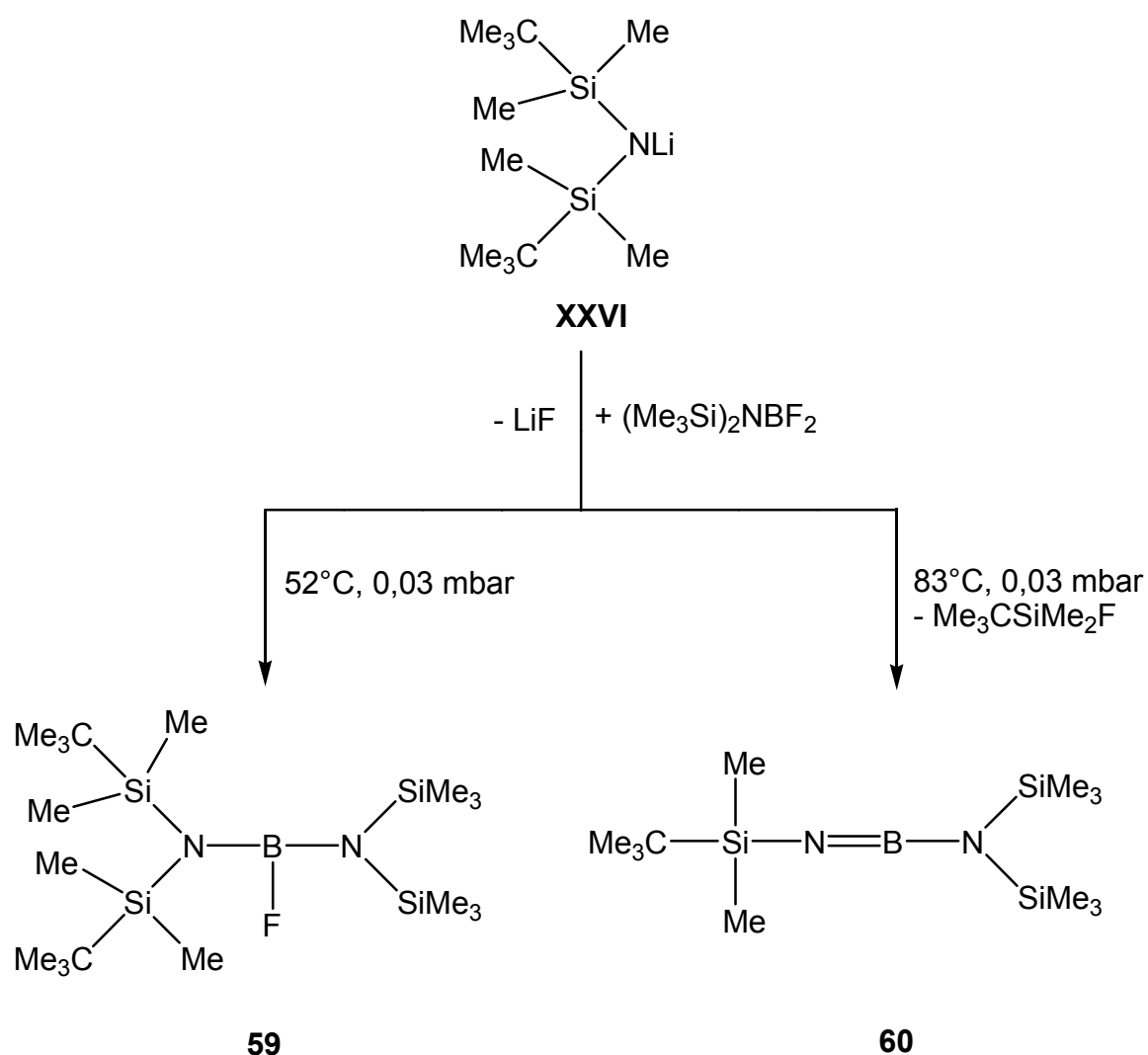
Aufgrund der sperrigen Substituenten an den beiden Aminostickstoffatomen sollte sich das unsymmetrisch substituierte Diaminofluorboran **57** zur Synthese eines Amino-imino-borens über thermisch induzierte Eliminierung von Fluorsilan eignen. Eine Fluorsilanabspaltung konnte jedoch selbst unter Anwendung drastischer Versuchsbedingungen, hinsichtlich Temperatur und Druck, nicht beobachtet werden.

Über die Stabilisierung von Amino-imino-borenen durch sterische Abschirmung voluminöser Substituenten an dem Aminostickstoff und dem Iminostickstoff wurde in vorangegangenen Arbeiten berichtet^[118,119]. Als zweites Beispiel wurde daher das Diamino-fluorboran **58** synthetisiert. **58** enthält die 2,4,6-Me₃C₆H₅-Gruppe, die sowohl kinetisch als auch thermodynamisch stabilisierend wirkt (Gl. 45).

Gl. 45: Synthese des Diaminofluorborans **58**

Das Diaminofluorboran **58** zeigt ein ähnliches Verhalten wie **57**. Selbst bei verschärften Reaktionsbedingungen konnte eine Fluorsilanabspaltung nicht erzwungen werden.

Aufgrund der vorangegangenen Versuchsergebnisse zur Isolierung eines Amino-imino-borens lag eine Variierung der Substituenten an den Aminostickstoffatomen nahe. So wurde das Bis(*tert*-butyldimethyl)amin dargestellt, welches über zwei voluminöse Silylsubstituenten verfügt. In der Reaktion des Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)amids **XXVI** mit Difluor-bis(trimethylsilyl)aminoboran bildet sich zunächst Lithiumfluorid, welches durch Umkondensation im Hochvakuum abgetrennt wurde. Bei der Destillation im Hochvakuum wurde das Diaminofluorboran **59** bei 52°C, 0,03 mbar isoliert. Über 52°C, 0,03 mbar wird *tert*-Butyldimethylfluorsilan abgespalten und das Amino-imino-boren **60** erhalten (Gl. 46).

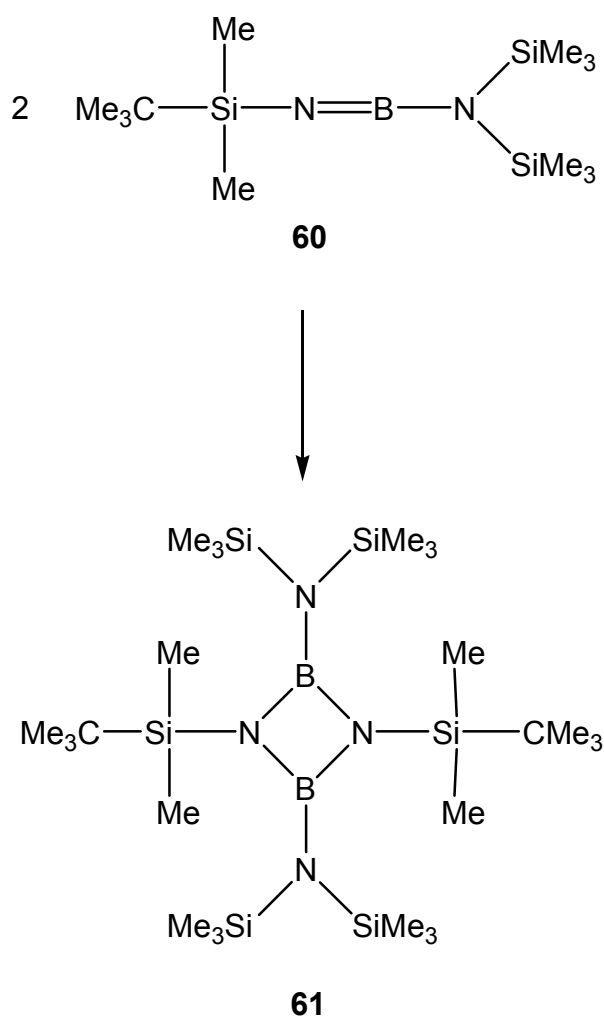


Gl. 46: Synthese der Verbindungen **59** und **60**

3.12.1 Dimerisierung des Amino-imino-borens **60**

Anders als bei Alkinen und Inaminen bedarf die Oligomerisierung bei Amino-imino-borenen im Allgemeinen keiner hohen Aktivierungsenergie oder katalytischer Hilfestellung. Grund dafür ist die Polarität der BN-Bindung^[106].

Nach NÖTH^[117] beschränkt sich die Oligomerisierung bei den Amino-imino-borenen bisher auf eine „monotone Dimerisierung“ zu den Diazadiboretidinen. Die Dimerisierungsgeschwindigkeit der Amino-imino-borene ist sterisch kontrolliert. Das Amino-imino-boren **60** zeigt anfangs keine Tendenz zur Dimerisierung. Nach 24 h reagiert das monomere Amino-imino-boren **60** zum dimeren Amino-imino-boren, dem Diazadiboretidin **61** (Gl. 47). Das Diazadiboretidin **61** ist ein kristalliner farbloser Feststoff.



Gl. 47: Dimerisierung des Amino-imino-borens **60** zum Diazadiboretidin **61**

3.12.1.1 Kristallstruktur des Diazadiboretidins **61**

Durch Umkristallisation in *n*-Hexan wurden Einkristalle von **61** zur Röntgenstrukturanalyse isoliert. **61** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2₁/n* (Abb. 46, Tab. 28).

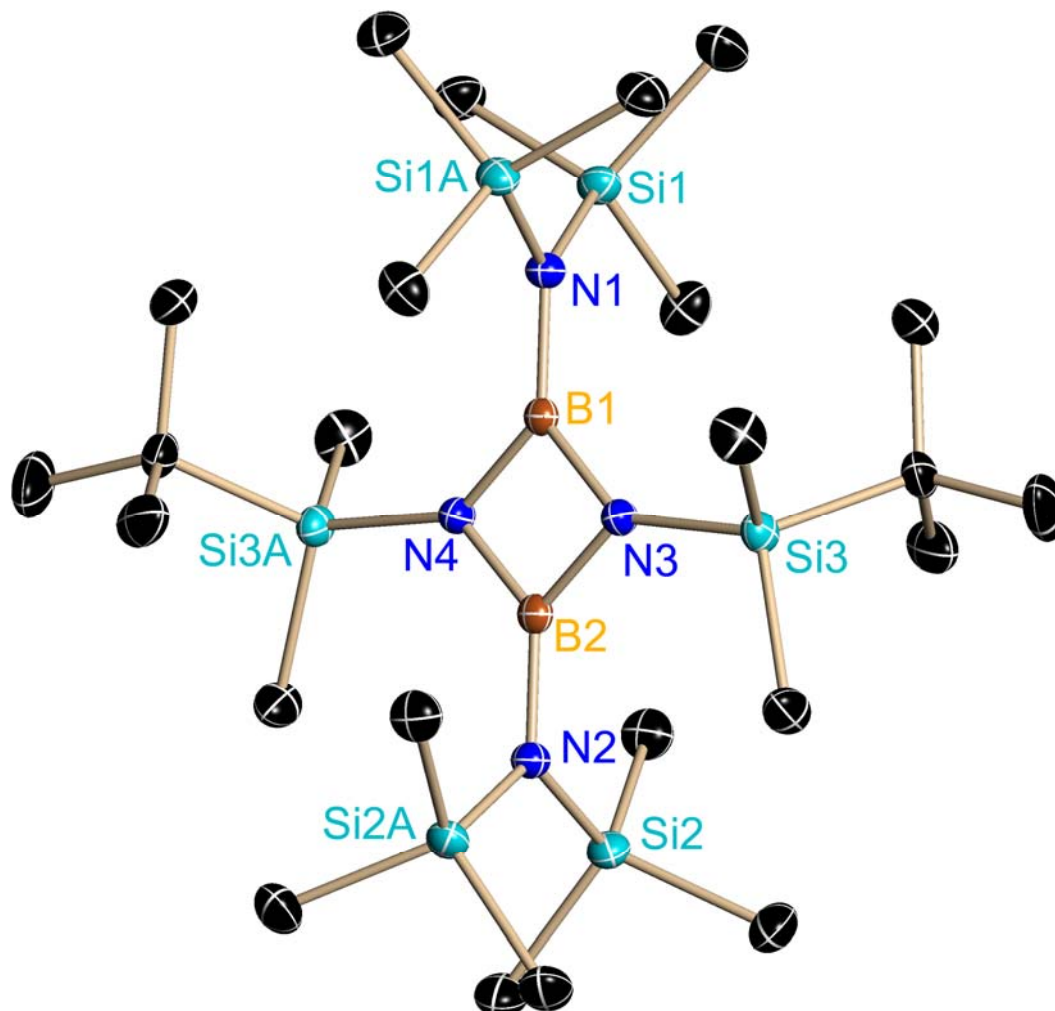


Abb. 46: Kristallstruktur von **61**

Tab. 28: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **61** mit Standardabweichungen

Si1–N1	176(18)	Si1A–N1–B1	120(3)	B2–N3–B1	83,1(6)
Si3–N3	174(4)	B1–N1–Si1	120(3)	B2–N3–Si3	134,2(3)
Si2–N2	180(20)	Si1–N1–Si1A	119(7)	B1–N3–Si3	141,84(11)
N1–B1	145,0(3)	B2–N2–Si2	119(4)	N2–B2–N3	131,2(3)
N2–B2	145,6(3)	B2–N2–Si2A	119(4)	N2–B2–N4	131,2(3)
B1–N3	148,4(8)	Si2A–N2–Si2	123(8)	N3–B2–N4	97,6(6)
		B2–N3	146,9(8)	N1–B1–N4	131,9(3)
		B1···B2	195,9	N1–B1–N3	131,9(3)
				N4–B1–N3	96,2(6)

Der viergliedrige (B–N)₂-Ring ist planar. Die Aminostickstoffatome N1 und N2 haben Winkelsummen von 359° und 357° und sind planar umgeben. Die BNSi₂-Ebene der planar koordinierten Aminostickstoffatome steht nahezu senkrecht zum viergliedrigen (B–N)₂-Ring. Die Ringwinkel an den N-Atomen sind mit einem Mittelwert von 83,1° deutlich kleiner als diejenigen an den B-Atomen mit einem Mittelwert von 96,9°. Somit resultiert ein relativ kurzer B··B-Abstand von 195,9 pm und eine leicht rautenförmig verzerrte Struktur des viergliedrigen (B–N)₂-Ringes.

Eine vergleichbare Verbindung wurde von GEYMAYER, ROCHOW und WANNAGAT synthetisiert^[141] (Abb. 47).

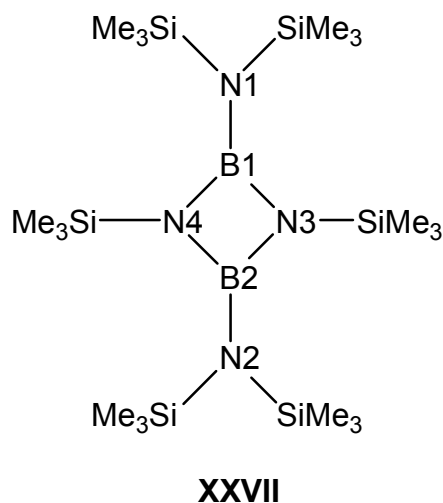


Abb. 47: Verbindung XXVII

Die Kristallstrukturdaten der Verbindung **XXVII** wurden später von H. HESS publiziert^[142]. Die Koordination um die B-Atome von **XXVII** ist exakt eben, ebenso die um die exocyclischen N-Atome. Der viergliedrige (B–N)₂-Vierring ist wie bei **61** planar. Die exocyclischen Stickstoffatome N1 und N2 sind ebenfalls wie bei **61** planar umgeben. Die Ringwinkel an den N-Atomen der Verbindung **XXVII** betragen im Mittel 82,1° und die an den B-Atomen im Mittel 97,9°, so dass der B··B-Abstand (**XXVII**: 192 ppm) um 3,9 pm kürzer ist als der B··B-Abstand in **61** (195,9 pm).

Der exocyclische B1–N1-Bindungsabstand von **61** (N1–B1 = 145,0 pm) ist im Vergleich zu **XXVII** (N1–B1 = 143,7 ppm) um 1,3 ppm gestreckt. Die endocyclischen B–N-Abstände werden bei **XXVII** von 143,6 bis 147,9 pm gefunden, während die der Verbindung **61** B2–N3 = 146,9 pm und B1–N3 = 148,4 ppm betragen.

Die Verbindungen **XXVII** und **61** unterscheiden sich leicht in den endocyclischen B–N-Bindungsabständen und den Ringwinkeln des viergliedrigen (B–N)₂-Ringes. Dies verdeutlicht, dass der (B–N)₂-Ring äußerst gespannt ist und thermisch wieder zum

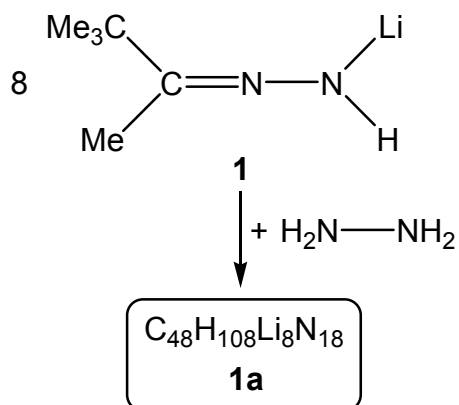
Amino-imino-boren aufgehen sollte. Aus den kleineren NB_2 -Winkeln resultiert ein im Vergleich zu **61** kürzerer $\text{B}\cdots\text{B}$ -Abstand in der Verbindung **XXVII**. Die gefundenen Bindungslängen und -winkel von **61**, besonders die langen endocyclischen B–N-Bindungsabstände verdeutlichen, dass bei dem Amino-imino-boren **60** die Grenze der Dimerenbildung erreicht ist.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Im Hinblick auf die Problemstellung (Kap. 2) werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals Einkristalle der Lithiumderivate isoliert, die als Zwischenprodukte bei der Darstellung von 1-Organyl-substituierten 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten auftreten.

Bei der Darstellung eines Hydrazonids konnte ein Hydrazin-Addukt eines Lithiumhydrazonids isoliert werden. Die Verbindung **1a** kann gezielt durch Zugabe von Hydrazin in *n*-Hexan im molaren Verhältnis 1:8 synthetisiert werden (Abb. 48, Gl. 48).



Gl. 48: Synthese von **1a**

Aus der Reaktion von *n*-Butyllithium und dem Arylhydrazon $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{H})\text{Ph}$ konnte das Lithiumderivat **2** isoliert werden. Einkristalle von **2** wurden röntgenstrukturell vermessen (Abb. 49).

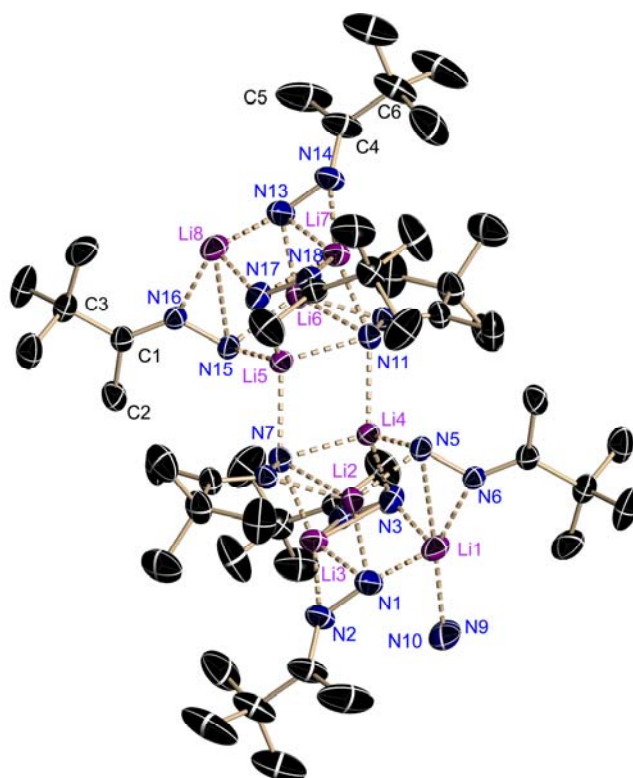


Abb. 48: Kristallstruktur von **1a**

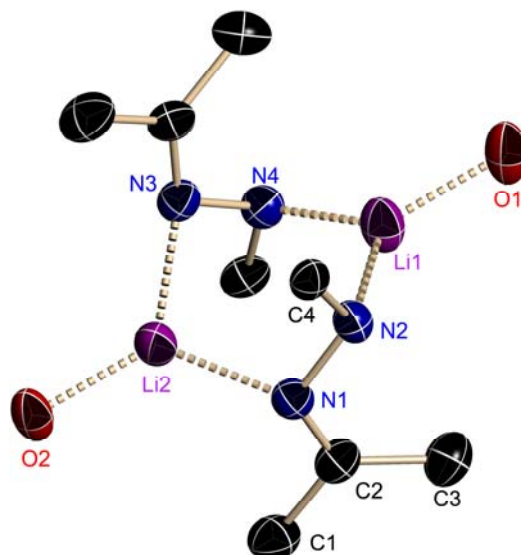


Abb. 49: Kristallstruktur von **2**

Strukturen von Lithiumderivaten der 2-Organyl-substituierten DSCP sind bislang unbekannt gewesen und wurden erstmals vorgestellt (Abb. 50 und 51).

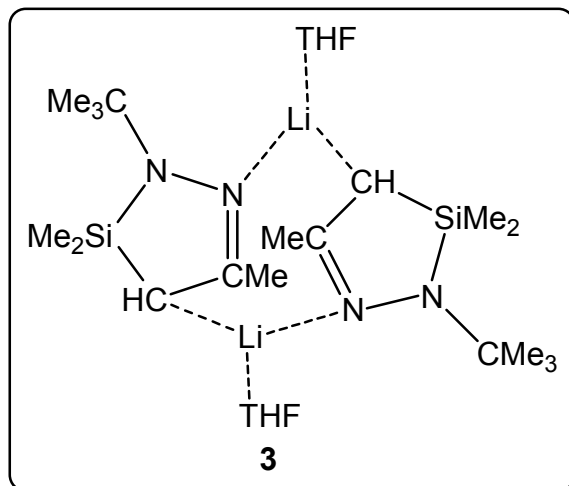


Abb. 51: Verbindung 3

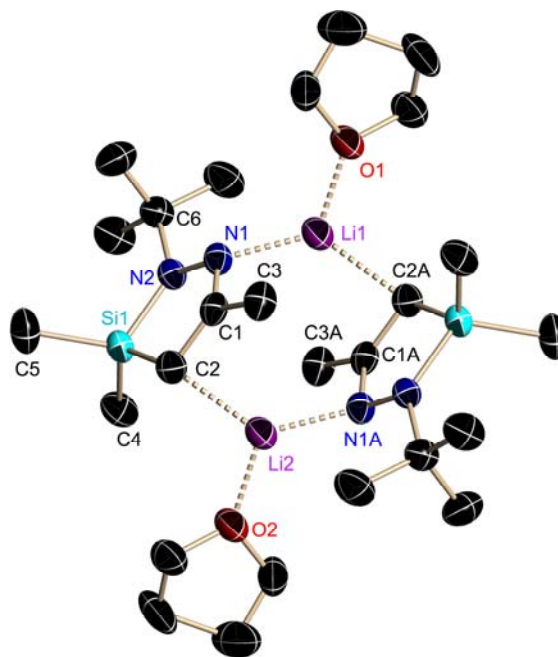
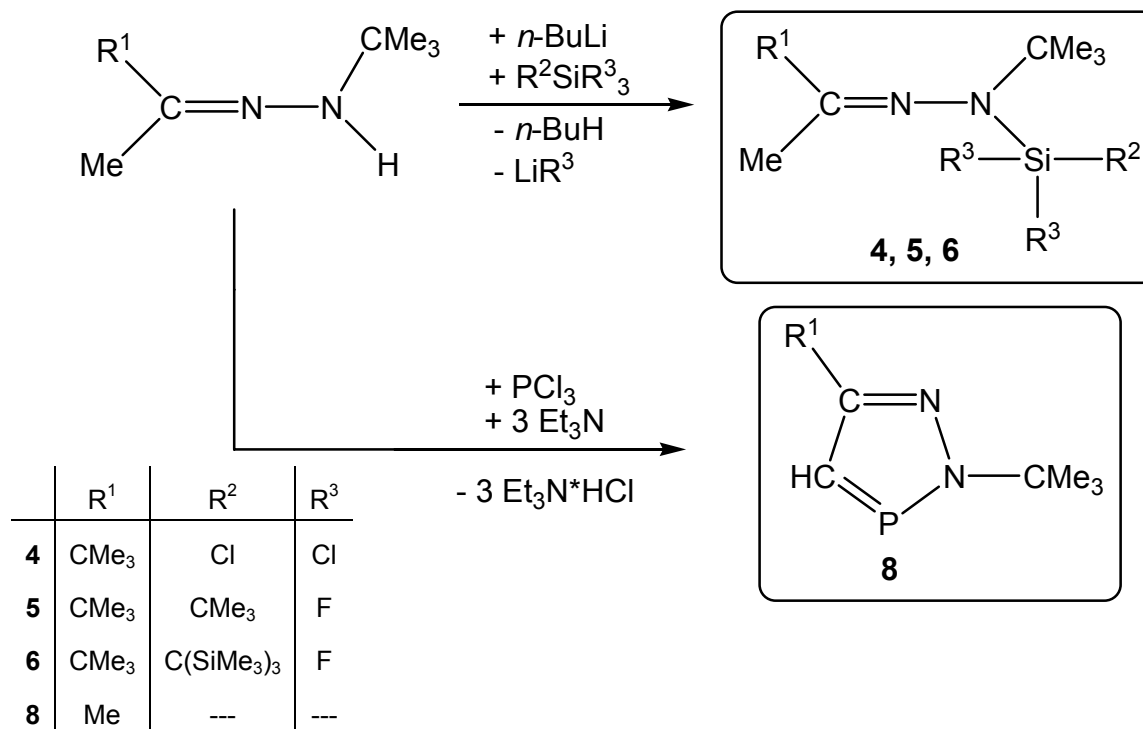


Abb. 50: Kristallstruktur von 3

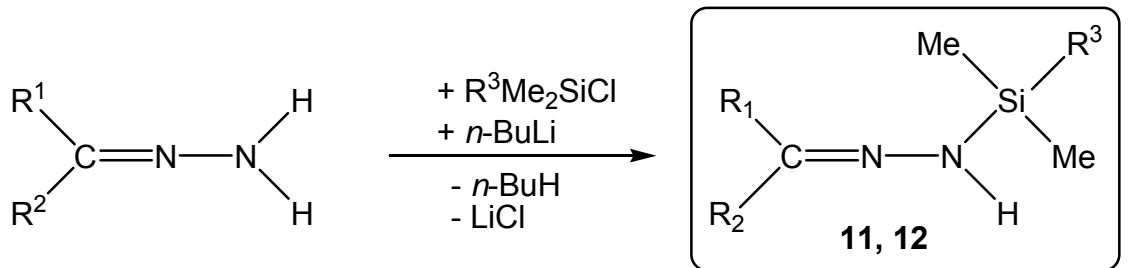
Lithiierte *N*-Organylhydrazone wurden mit Trihalogensilanen unter LiF bzw. LiCl-Abspaltung zu der trichlorfunktionellen Verbindung **4** und den difluorfunktionellen Verbindungen **5** und **6** umgesetzt. Ferner konnte ein 1,2-Diaza-3-phospha-3,5-cyclopentadien **8** isoliert werden (Schema 19).



Schema 19: Darstellung der Verbindungen 4 - 6 und 8

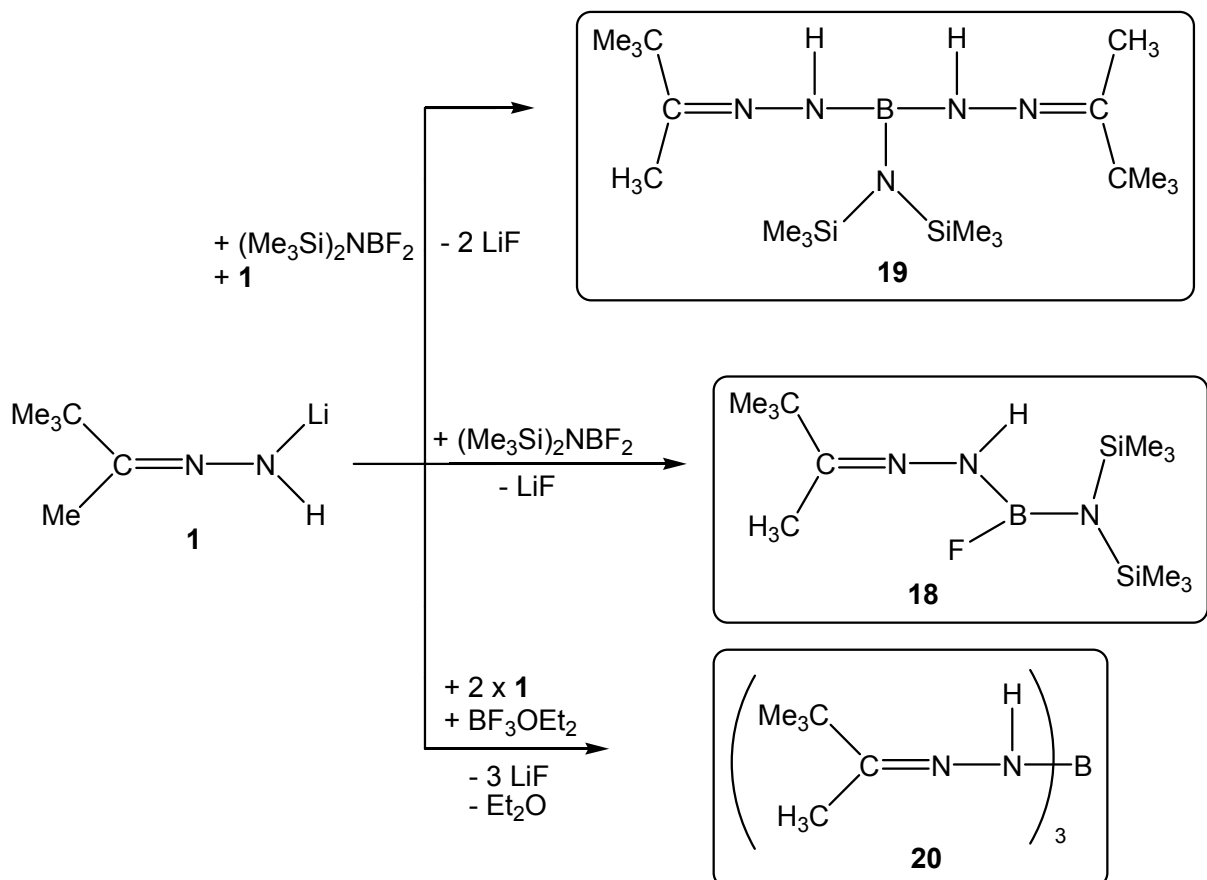
Metallierte *N*-Organylhydrazone des Typs $R_2C=N-N(H)Li$ wurden mit:

1. Halogensilanen zu den NH-funktionellen Silylhydrazonen **11**, **12** (Gl. 51) und **17** (Schema 21),
2. Halogenboranen zu den NH-funktionellen Borylhydrazonen **18** - **20** (Schema 20) und
3. Difluorsilanen zu den SiF-NH-Verbindungen **13** - **16** (Schema 21) umgesetzt.



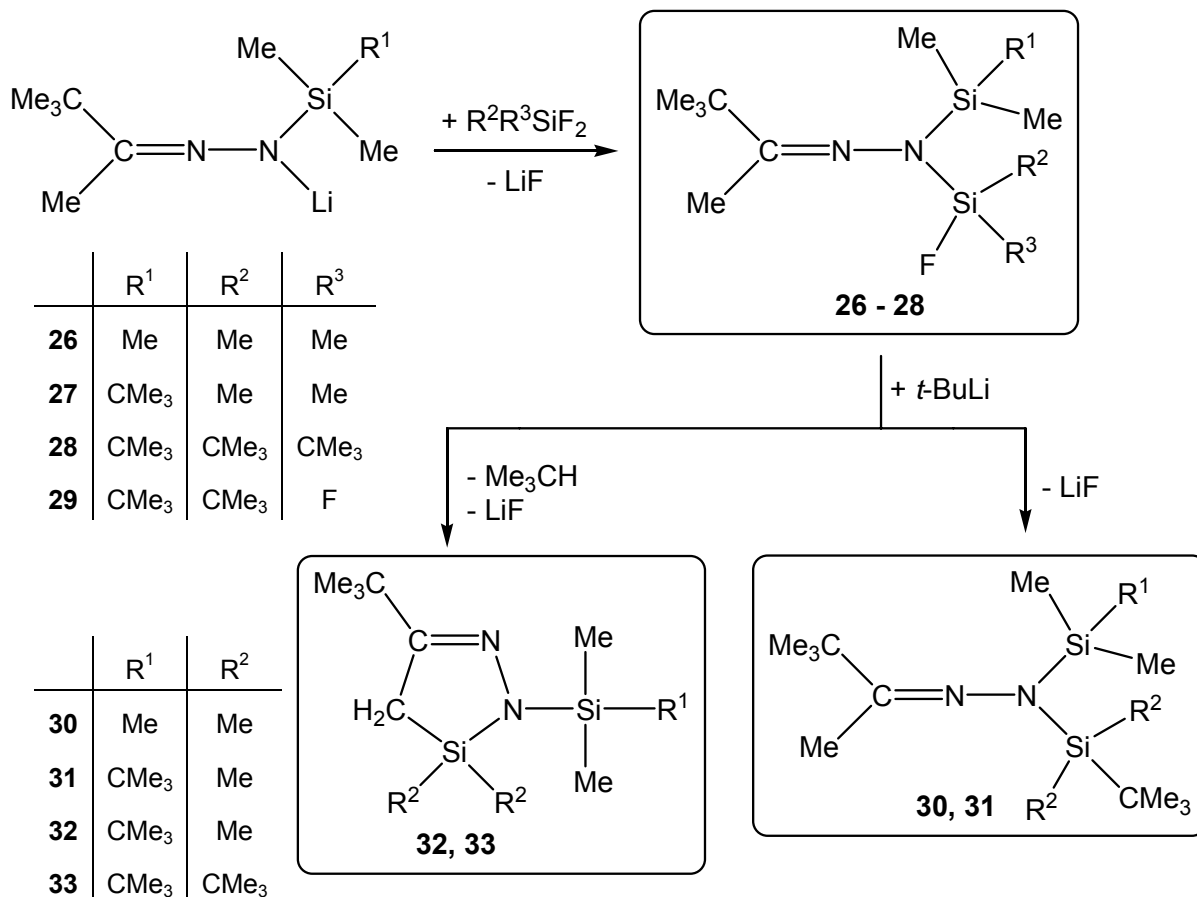
	R ¹	R ²	R ³
11	Ph	Ph	Me
12	Me	CMe ₃	CMe ₃

Gl. 51: Darstellung der Verbindungen **11** und **12**



Schema 20: Darstellung der Verbindungen **18** - **20**

Es gelang der Aufbau von 2-Silylsubstituierten 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten. Im Fall von **26** wird nur das Substitutionsprodukt **30** isoliert. Während beim Einsatz von **27** sowohl das Substitutionsprodukt **31** als auch das DSCP **32** erhalten werden, entsteht bei der Verbindung **28** mit der voluminösen $(\text{CMe}_3)_2\text{SiF}$ -Gruppe ausschließlich die Ringverbindung **33** (Schema 22).



Schema 22: Synthese der Verbindungen **28 - 28** und **30 - 33**

Aus **5** und **29** entstehen nach Lithiierung und LiF-Abspaltung dimere Diazasila-cyclopentadiene, **7** und **34** (Abb. 56).

Verbindung **7** und **34** wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht.

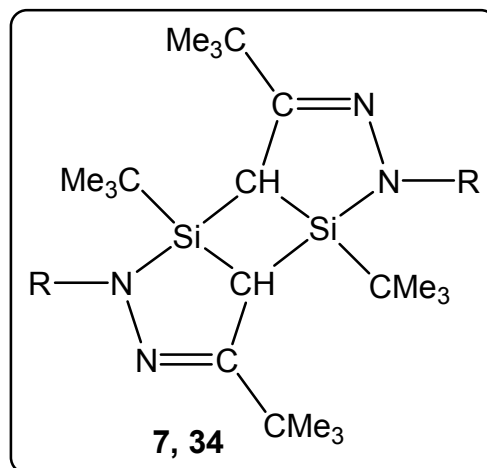


Abb. 56: Verbindung **7, 34**

Ausgehend von der Verbindung **15** lässt sich erstmals ein Hydrazon (**35**) darstellen, das über eine BF- sowie SiF-Einheit verfügt (Abb. 57).

Ein NH-funktionelles DSCP war bisher unbekannt und konnte über die Lithiierung von **15** und anschließender LiF-Abspaltung isoliert werden. DFT-Rechnungen zum Reaktionsmechanismus bestätigten, dass sich ein Silaketazin durch die Bildung des DSCPs **36**

stabilisiert. Von Verbindung **36** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Die lithiierte Verbindung **36** führt in der Umsetzung mit Diisopropyldifluoraminoboran zum fluorboranylsubstituierten Diazasilacyclopenten **37**. Bei der Darstellung des Diisopropyldifluoraminoborans wurde als Nebenprodukt das BF₃-Addukt des Diisopropylamins **38** erhalten (Abb. 58).

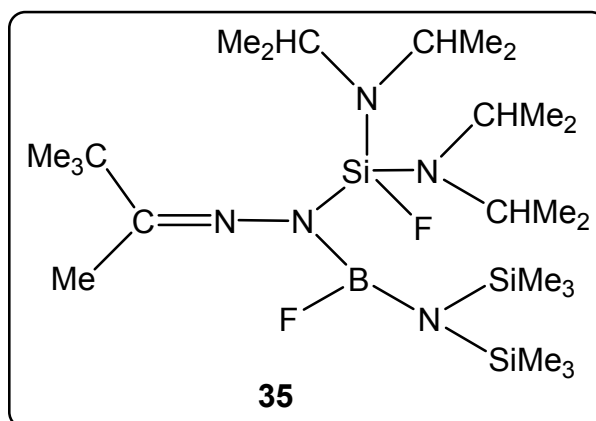


Abb. 57: Verbindung **35**

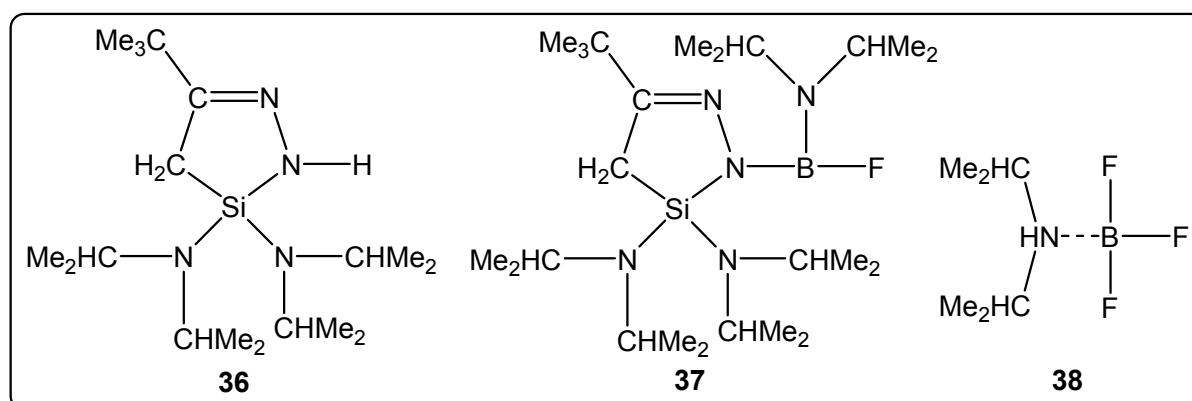


Abb. 58: Verbindungen **36 - 38**

Monolithierte Ketazine liefern in der Umsetzung mit Halogensilanen bei tiefen Temperaturen acyclische Silylketazine, die zum Teil fluor- und difluorfunktionell sind. Es wurden erstmals tris-substituierte Silylketazine dargestellt (Abb.59).

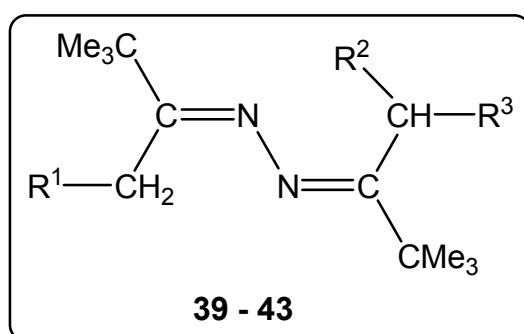


Abb. 59: Verbindungen **39 - 43**

	R ¹	R ²	R ³
39	H	H	SiMe ₂ F
40	SiMe ₃	H	SiMe ₂ F
41	SiMe ₃	SiMe ₃	SiPhF ₂
42	H	H	Si(Me ₂)CMe ₃
43	SiMe ₃	Me	Me

Werden Ketazine mit der bimolaren Menge *n*-Butyllithium metalliert, entstehen Dilithiumketazide, deren Kristallstrukturen bislang unbekannt gewesen sind (Abb. 60 und 61).

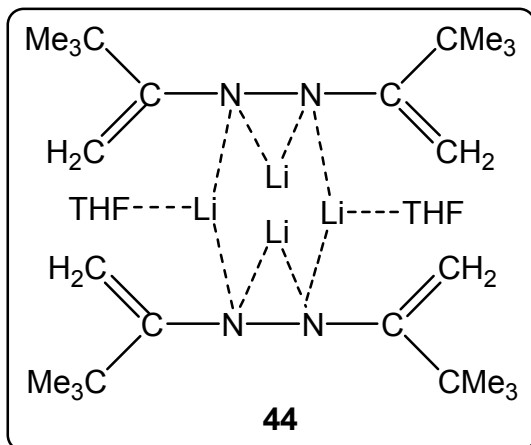


Abb. 61: Lewisstruktur von **44**

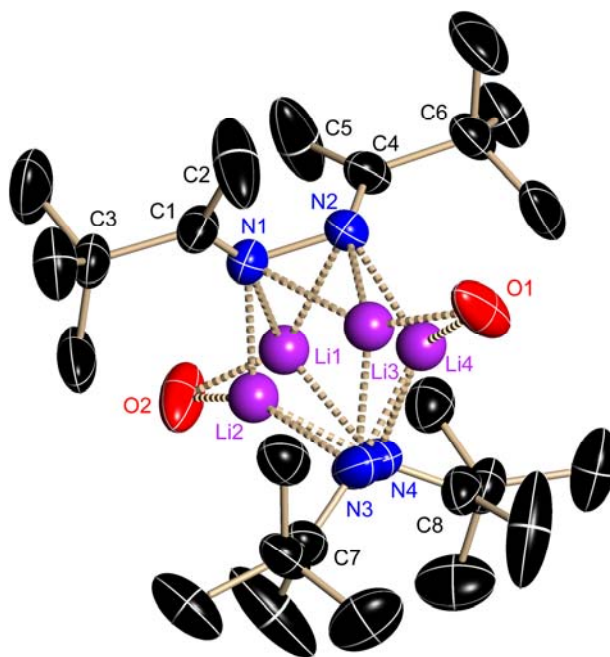


Abb. 60: Kristallstruktur von **44**

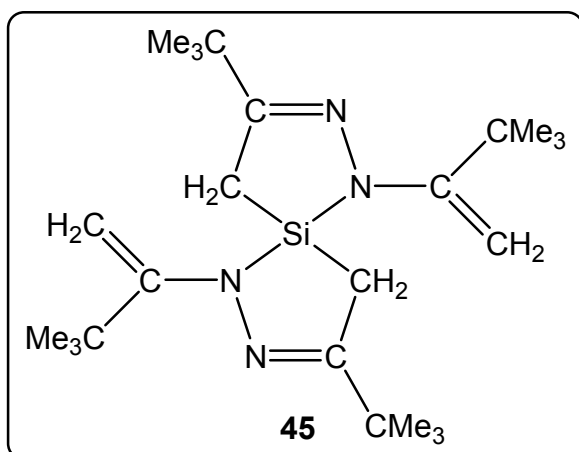


Abb. 62: Verbindung **45**

Die Umsetzung von **44** mit Tetrafluorsilan führt zum Ketazin-Spirocyclohexan **45**, der zwei Imin- und zwei Enamin-Einheiten enthält (Abb. 62).

In der Reaktion eines Dilithiumketazids mit zwei Moläquivalenten Chlorsilan wurde unter LiCl-Abspaltung erstmals ein tetrakisilylsubstituiertes Ketazin erhalten. Durch Umkristallisation in Acetonitril konnten Einkristalle von **46** zur Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. Die tetrakis-substituierte Verbindung **46** liegt in der Iminstruktur vor (Abb. 63).

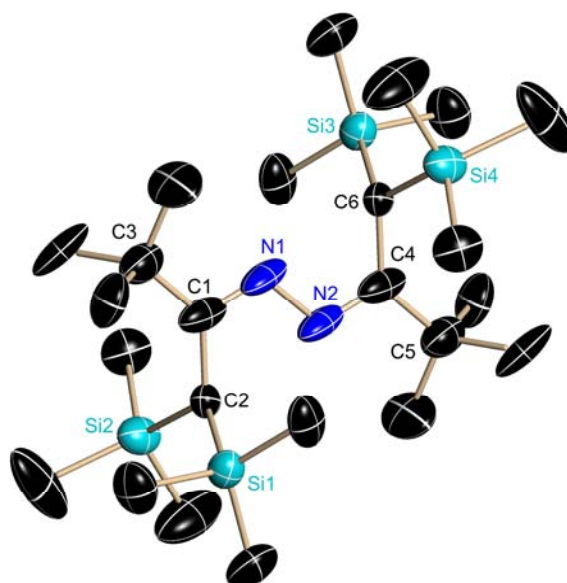


Abb. 63: Kristallstruktur von **46**

Das Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin bildet mit Trifluorboran das BF₃-Addukt **47**. Wird das Ketazin mit der bimolaren Menge an BF₃OEt₂ umgesetzt, entsteht unter Bildung von BF₄HOEt₂ das Azaazoniaboratacyclopenten **48**. Die Verbindungen **47** und **48** wurden röntgenstrukturell untersucht (Abb. 64).

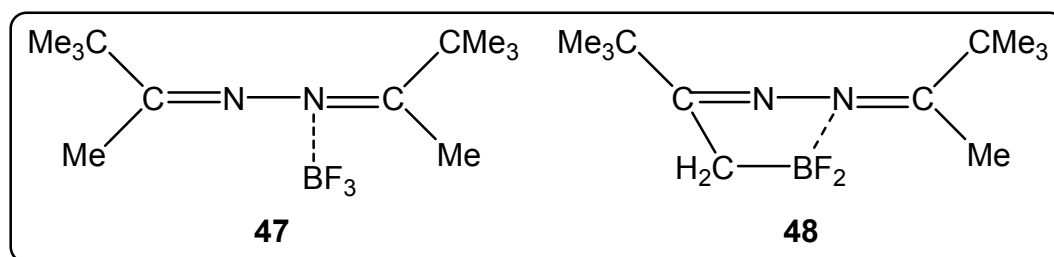


Abb. 64: Verbindungen **47** und **48**

Als Silylsubstituent wurde das 1,3-Diaza-2-sila-cyclopenten eingesetzt. In der Umsetzung mit lithiierten Hydrazonen konnten die Hydrazono-substituierten fünfgliedrigen Ringe **49** - **52** isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden (Abb. 65).

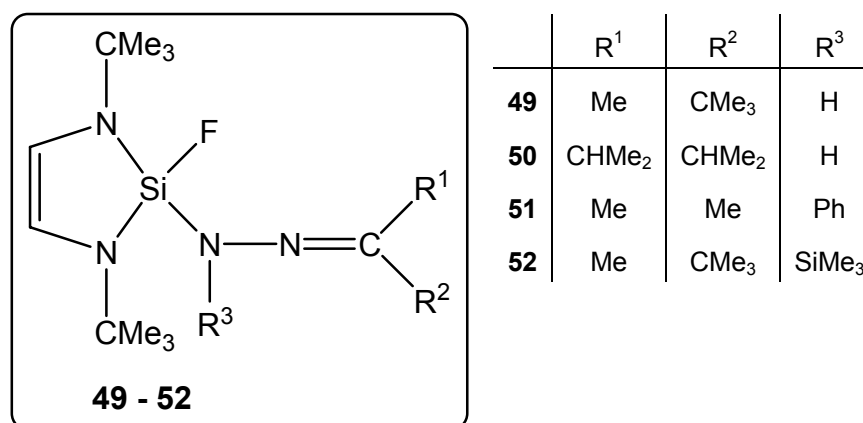


Abb. 65: Verbindungen **49** - **52**

Das monolithiierte Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin bildet in der Reaktion mit dem 1,3-Diaza-2-sila-cyclopenten das acyclische Ketazino-substituierte 1,3-Diaza-2-sila-cyclopenten **53** (Abb. 66).

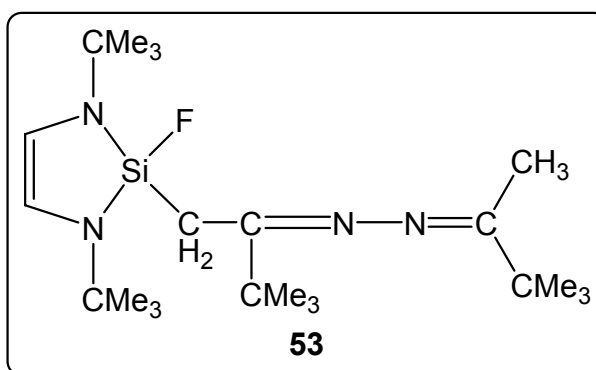


Abb. 66: Verbindung **53**

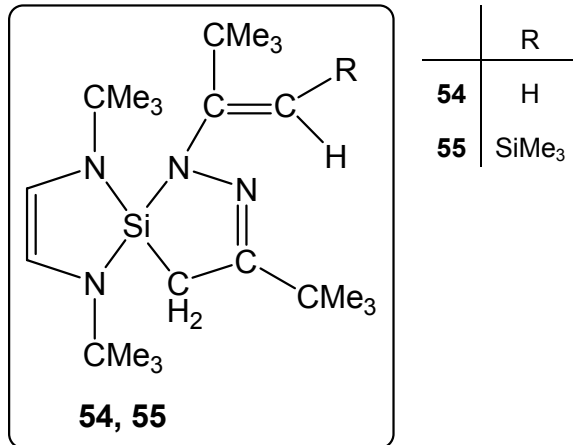


Abb. 67: Verbindung 54, 55

Die weiterführende Umsetzung des acyclischen Ketazino-substituierten DSCPs **53** mit *n*-Butyllithium führt zur spirocyclischen Verbindung **54** (Abb. 67). In der Reaktion von Dilithiumketaziden mit dem 1,3-Diaza-2-sila-cyclopenten entstehen ebenfalls spirocyclische Verbindungen, z.B. **55** (Abb. 67).

Auf dem Weg zur Synthese eines Amino-imino-borens wurde eine Anzahl an Diaminofluorboranen **57** - **59** und ein Difluoraminoboran **56** isoliert (Abb. 68).

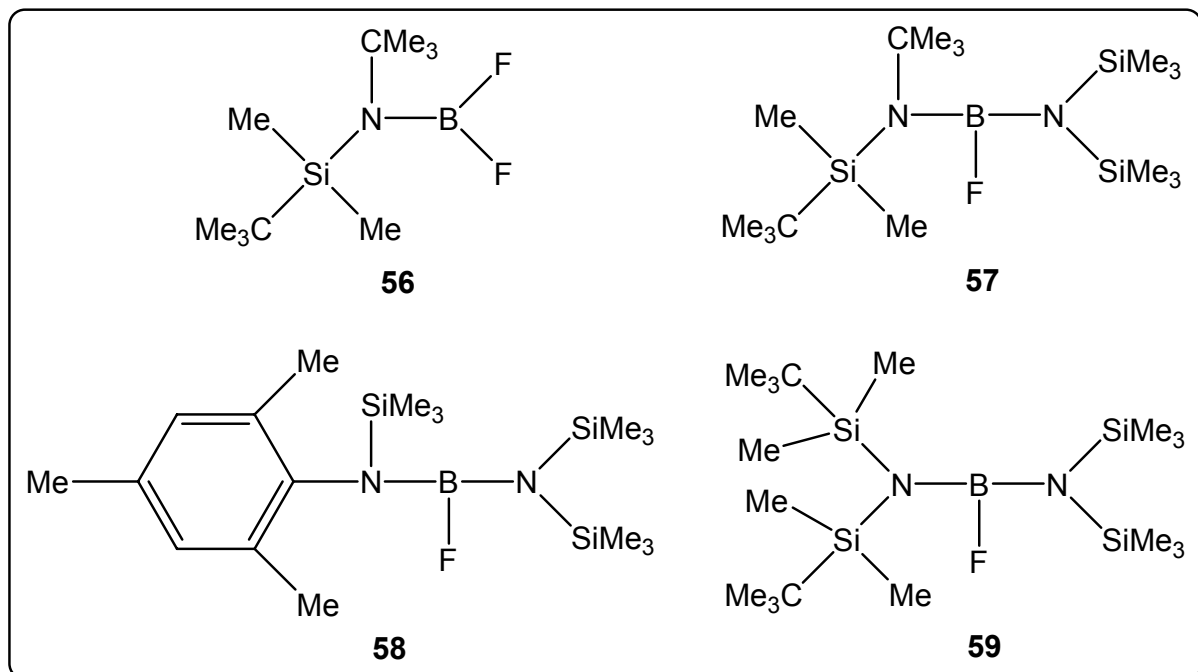


Abb. 68: Verbindungen 56 - 59

Die Synthese des Amino-imino-borens **60** wurde über thermisch induzierte Eliminierung von Fluorsilan erreicht (Abb. 69). Verbindung **60** dimerisiert nach 24 h zum dimeren Amino-imino-boren **61**. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan wurden Einkristalle von **61** zur Röntgenstruktur-analyse erhalten (Abb. 70).

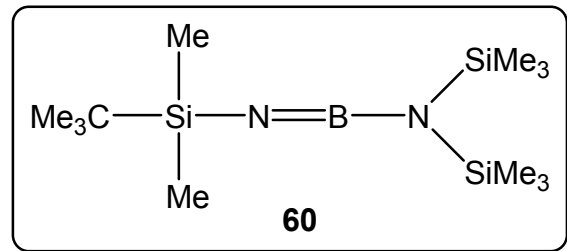


Abb. 69: Verbindung **60**

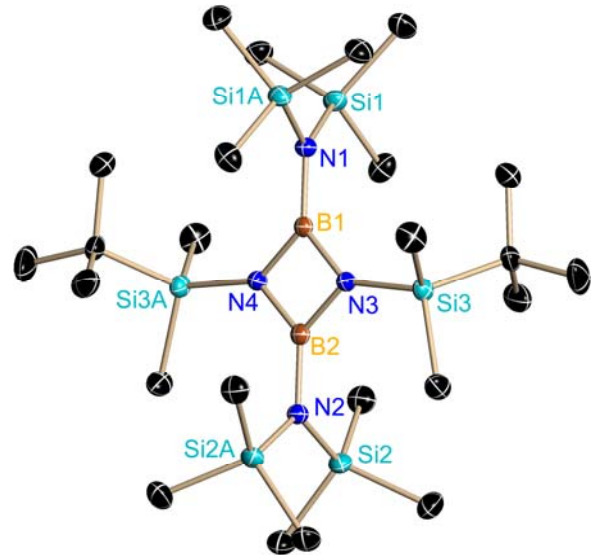
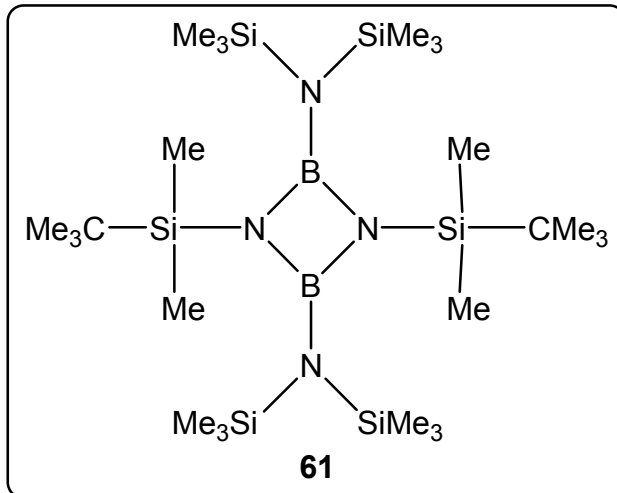
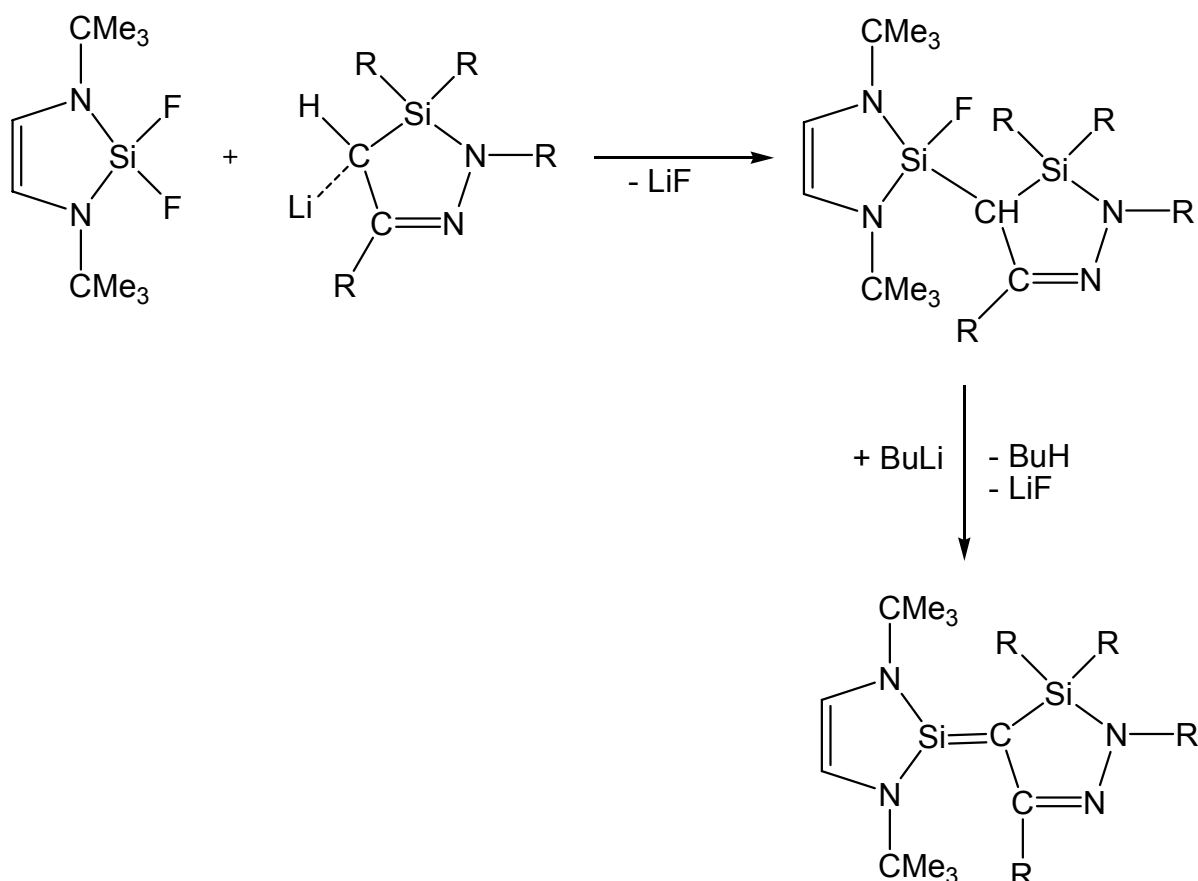


Abb. 70: Lewis- und Kristallstruktur von **61**

5 AUSBLICK

Hydrazone und Ketazine sind geeignete Systeme zum Studium der Imin-Enamin-Tautomerie. In dieser Arbeit wurden die NH- sowie silylfunktionellen Hydrazone und Ketazine untersucht. Sicherlich ist von Interesse elektronenziehende Substituenten an der Methylgruppe des Bis(*tert*-butylmethyl)ketazins zu positionieren, um die Acidität des Kohlenstoffatoms und somit der Wasserstoffatome zu erhöhen. Dadurch sollte die Bildung von Enaminen begünstigt werden.

1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene sind zu den 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten isomere Ringsysteme, die geeignet sind ungesättigte Si-Element-Verbindungen, z.B. Silaethene, zu stabilisieren (Schema 23).



Schema 23: Mögliche Synthese eines Silaethens

6 PRÄPARATIVER TEIL

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Edukte sowie der dargestellten Verbindungen werden alle Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Intergasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) durchgeführt.

Soweit die benötigten Ausgangssubstanzen 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 23%ige Lösung in *n*-Hexan vor, *tert*-Butyllithium als 15%ige Lösung in Pentan.

Der Reaktionsfortschritt wird, soweit dies möglich ist, ^1H -, ^{19}F - bzw. ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt.

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

6.2 Darstellungsvorschriften für die Verbindungen 1 - 61

Verbindung 1a:

0,1 mol *tert*-Butylmethylhydrazon ($\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$) werden bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Das entstandene Lithiumsalz **1** wird mit 0,0125 mol Hydrazin versetzt. Durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan werden Einkristalle der Verbindung **1a** isoliert.

Verbindung 2, 3:

0,1 mol Di-methyl-phenyl-hydrazon ($\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{NPh}(\text{H})$) werden in 100 mL *n*-Hexan gelöst und jeweils bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Zu dem Lithiumsalz wird in der Siedehitze bis zum Lösen THF gegeben. Einkristalle von **2** werden durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan / THF isoliert.

Verbindung 3:

0,1 mol 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten **IV** werden in 100 mL *n*-Hexan gelöst und jeweils bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Zu dem Lithiumsalz wird in der Siedehitze bis zum Lösen THF gegeben. Einkristalle von **3** werden durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan / THF isoliert.

Verbindung 4 - 6:

Zu 0,1 mol *tert*-Butylmethyl-*tert*-butylhydrazon **V** in 80 mL *n*-Hexan/ 20 mL THF wird bei 0°C die äquimolare Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) gegeben. Nach abgeschlossener Butanabspaltung wird die Reaktionslösung zu 0,11 mol **4**: SiCl₄, **5**: Me₃CSiF₃, **6**: (Me₃Si)₃CSiF₃, in 50 mL *n*-Hexan gelöst, bei -40°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird vom entstandenen LiCl bzw. LiF im Hochvakuum abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation werden die Verbindungen **4** und **5** aufgereinigt. Verbindung **6** wird durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan isoliert.

Verbindung 7:

0,1 mol der Verbindung **5** werden in 100 mL *n*-Hexan gelöst und bei -20°C mit der äquimolaren Menge *tert*-Butyllithium (15 %ig in Pentan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiF wird im Hochvakuum abgetrennt. **7** wird durch Umkristallisation in *n*-Hexan rein erhalten.

Verbindung 8:

Zu 0,1 mol Di-methyl-*tert*-butyl-hydrazon **VII** in 100 mL Diethylether gelöst wird die äquimolare Menge PCl₃ gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch sukzessive mit 0,3 mol Et₃N versetzt. Das entstandene Et₃NH₄Cl wird mit einer Fritte abgetrennt. Die Verbindung **8** wird durch Sublimation des Rohproduktes als farbloser Feststoff erhalten.

Verbindung 10:

0,1 mol der Verbindung **1** werden in 80 mL *n*-Hexan/ 20 mL THF gelöst und mit 0,03 mol $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ versetzt. Durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan / THF werden Einkristalle von **10** isoliert.

Verbindung 11:

In 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden 0,1 mol des Diphenylhydrazons **VIII** in Lösung gebracht und bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 0,11 mol Me_3SiCl versetzt und 3 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiCl wird im Hochvakuum abgetrennt. **11** wird durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan rein erhalten.

Verbindung 12 - 17:

0,1 mol der Verbindung **1** werden in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF mit 0,11 mol *tert*-Butyldimethylchlorsilan (**12**) bzw. Fluorsilan (**13, 17**: Me_2SiF_2 ; **14**: $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiF}_2$; **15**: $((\text{Me}_2\text{CH})_2\text{N})_2\text{SiF}_2$; **16**: $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{SiF}_2$), gelöst in 100 mL *n*-Hexan, bei -40°C versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 4 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h auf Siedetemperatur erhitzt. Durch Umkondensation im Hochvakuum wird das entstandene LiCl bzw. LiF abgetrennt. Die Verbindungen **12, 13, 15, 16** und **17** werden durch fraktionierte Destillation rein erhalten. **14** wird durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan isoliert.

Verbindung 18 - 20:

In 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden 0,1 mol der Verbindung **1** gelöst. Die Lösung wird zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$ (**18**: 0,11 mol; **19**: 0,05 mol) in 100 mL *n*-Hexan, für **20** zu 0,03 mol BF_3OEt_2 in 100 mL Diethylether bei -30°C getropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 3 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird vom entstandenen LiF im Hochvakuum abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation werden die Verbindungen **18 - 20** rein erhalten. Einkristalle der Verbindung **20** werden durch Umkristallisation in *n*-Hexan isoliert.

Verbindung 21:

Zu 0,1 mol *tert*-Butylmethyl-trimethylsilyl-hydrazon **IX** in 50 mL *n*-Hexan werden bei 0°C 0,1 mol *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) gegeben. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluss ist die Butanabspaltung abgeschlossen. Einkristalle des Lithiumsalzes **21** werden durch Umkristallisation in *n*-Hexan erhalten.

Verbindung 22, 23, 26:

0,1 mol der Verbindung **21** in 100 mL *n*-Hexan werden bei -30°C zu 0,11 mol Difluoramminoboran bzw. Difluorsilan (**22**: (Me₂CH)₂NBF₂; **23**: (Me₃Si)₂NBF₂; **26**: Me₂SiF₂) in 100 mL *n*-Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 3 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird durch Umkondensation im Hochvakuum vom entstandenen LiF abgetrennt. Anschließend werden die Verbindungen **22**, **23** und **26** durch fraktionierte Destillation isoliert.

Verbindung 24, 25:

In 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden 0,1 mol der Verbindungen **11** und **12** gelöst und bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Die Reaktionslösung wird zu 0,11 mol (Me₃Si)₂NBF₂ in 100 mL *n*-Hexan bei -30°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 3 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiF wird im Hochvakuum abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation wird **24** erhalten. Verbindung **25** wird durch Umkristallisation in *n*-Hexan isoliert.

Verbindung 27 - 29:

Zu 0,1 mol der Verbindung **12** in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF wird bei 0°C die äquimolare Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) gegeben. Nach völliger Butanabspaltung wird die Lösung zu 0,11 mol Fluorsilan (**27**: Me₂SiF₂; **28**: (Me₃C)₂SiF₂; **29**: Me₃CSiF₃) bei -40°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 4 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Umkondensation im Hochvakuum wird das entstandene LiF abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation werden die Verbindungen **27 - 29** isoliert.

Verbindungen 30 - 33:

0,1 mol der Verbindungen **26 - 28** in 100 mL *n*-Hexan werden bei -20°C mit *tert*-Butyllithium (15 %ig in Pentan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 2 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird im Hochvakuum vom entstandenen LiF abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation werden die Verbindungen **30 - 33** erhalten.

Verbindung 34:

Zu 0,1 mol der Verbindung **29** in 100 mL *n*-Hexan wird bei -20°C die äquimolare Menge *tert*-Butyllithium (15 %ig in Pentan) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiF wird im Hochvakuum abgetrennt. **34** wird durch Umkristallisation in *n*-Hexan rein erhalten

Verbindung 35:

0,1 mol der Verbindung **15** in 100 mL *n*-Hexan werden bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Das Lithiumderivat wird zu 0,11 mol (Me₃Si)₂NBF₂ bei -30°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 3 h auf Raumtemperatur gebracht und 3 h zum Sieden erhitzt. Durch Umkondensation im Hochvakuum wird das entstandene LiF abgetrennt. **35** wird durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

Verbindung 36:

Zu 0,1 mol der Verbindung **15** in 100 mL *n*-Hexan werden bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Nach völliger Butanabspaltung wird das Reaktionsgemisch 2 h bis zur LiF-Abspaltung zum Sieden erhitzt. Im Hochvakuum wird das entstandene LiF abgetrennt. **36** wird durch Umkristallisation in *n*-Hexan rein erhalten.

Verbindung 37:

In 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden 0,1 mol der Verbindung **36** gelöst und bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Die Lösung wird zu 0,11 mol (Me₂CH)₂NBF₂ in 100 mL *n*-Hexan bei -30°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 3 h auf Raumtemperatur gebracht und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene LiF wird im Hochvakuum abgetrennt. Durch

fraktionierte Destillation wird **37** rein erhalten. Einkristalle von **37** werden durch Umkristallisation in *n*-Hexan isoliert.

Verbindung 39 - 41:

0,1 mol der Ketazine **XIV**, **XIVa** und **XIVb** in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Die Lösung wird zu 0,11 mol Fluorsilan (**39**, **40**: Me₂SiF₂; **41**: PhSiF₃) in 100 mL *n*-Hexan bei -40°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 4 h auf Raumtemperatur gebracht und 3 h zum Sieden erhitzt. Durch Umkondensation im Hochvakuum wird das entstandene LiF abgetrennt. Die Verbindungen **39 - 41** werden durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

Verbindung 42:

In 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden 0,1 mol Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin **XIV** gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) bei 0°C metalliert. Zu der Lösung wird bei Raumtemperatur 0,11 mol Me₃C(Me)₂SiCl gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiCl wird im Hochvakuum abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation wird **42** rein erhalten.

Verbindung 43:

0,1 mol der Verbindung **42** wird in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF gelöst und bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Zu der Lösung wird bei Raumtemperatur 0,11 mol Me₃SiCl gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene LiCl wird durch Umkondensation im Hochvakuum abgetrennt. **43** wird durch Umkristallisation in *n*-Hexan isoliert.

Verbindung 44:

Zu 0,1 mol Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin **XIV** in 100 mL *n*-Hexan wird die bimolare Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) gegeben. Nach abgeschlossener Butanabspaltung wird in der Siedehitze THF bis zum Lösen gegeben. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan / THF werden Kristalle von **44** erhalten.

Verbindung 45:

In 100 mL *n*-Hexan werden 0,1 mol der Verbindung **44** gelöst. Die Lösung wird auf -40°C abgekühlt und die äquimolare Menge SiF₄ eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 4 h auf Raumtemperatur gebracht und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene LiF wird im Hochvakuum abgetrennt. **45** wird durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan rein erhalten.

Verbindung 46:

0,1 mol des Bis(*tert*-butyl-(trimethylsilyl)methylen)-ketzains **XIVb** in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF gelöst werden bei 0°C mit der bimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Zur Lösung werden bei Raumtemperatur 0,21 mol Me₃SiCl gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Sieden erhitzt. Durch Umkondensation im Hochvakuum wird das entstandene LiCl abgetrennt. Durch mehrfaches Umkristallisieren in Acetonitril können Kristalle von **46** isoliert werden.

Verbindung 47:

Zu 0,1 mol Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin **XIV** in 100 mL Diethylether werden bei 0°C die äquimolare Menge an BF₃OEt₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Durch fraktionierte Destillation wird **47** isoliert. Durch Umkristallisation in Diethylether werden Einkristalle von **47** erhalten.

Verbindung 48:

In 100 mL Diethylether werden 0,1 mol der Verbindung **47** gelöst. Bei Raumtemperatur wird die Lösung mit der äquimolaren Menge BF₃OEt₂ versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene BF₄HOEt₂ wird durch eine Fritte abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation wird **48** aufgereinigt. Umkristallisation in Diethylether liefert Einkristalle von **48**.

Verbindung 49 - 51:

0,1 mol des entsprechenden Hydrazons, in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF gelöst, werden bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Die Reaktionslösung wird zu 0,1 mol des 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten **XXI**, gelöst in 50 mL *n*-Hexan, getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 6 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird im Hochvakuum

vom entstandenen LiF abgetrennt. **49** - **51** werden durch Umkristallisation in *n*-Hexan rein erhalten.

Verbindung 52:

0,1 mol der Verbindung **49** werden in 100 mL THF gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Anschließend werden in die Reaktionslösung 0,1 mol Me₃SiCl getropft und diese 3 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiCl wird im Hochvakuum abgetrennt. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan werden Einkristalle von **52** erhalten.

Verbindung 53:

Zu 0,1 mol Bis(*tert*-butylmethyl)ketazin **XIV** in 100 mL *n*-Hexan wird bei 0°C die äquimolare Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) gegeben. Nach völliger Butanabspaltung wird die Reaktionslösung zu 0,1 mol 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten **XXI**, gelöst in 50 mL *n*-Hexan, bei -40°C getropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 4 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiF wird durch Umkondensation im Hochvakuum abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation wird **53** rein erhalten.

Verbindung 54:

0,1 mol der Verbindung **53** werden in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Anschließend wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Reaktionsgemisch 2 Tage in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei 160°C erhitzt. Das entstandene LiF wird im Hochvakuum abgetrennt. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan / THF werden Einkristalle von **54** gewonnen.

Verbindung 55:

In 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden 0,1 mol des 1,4-Di-*tert*-Butyl-1-methyl-4-trimethylsilylmethylen-ketazins **XIVa** bei 0°C mit der bimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Das dilithiierte Ketazin **XIVa** wird zu 0,1 mol 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten **XXI**, gelöst in 50 mL *n*-Hexan, getropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiF wird im Hochvakuum abgetrennt. **55** wird durch Umkristallisation aus *n*-Hexan rein erhalten.

Verbindung 56:

Zu 0,1 mol *tert*-Butyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **XXIV** in 100 mL Diethylether wird bei 0°C die äquimolare Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) gegeben. Nach abgeschlossener Butanabspaltung wird die Reaktionslösung zu 0,1 mol BF₃OEt₂ in 100 mL Diethylether bei -40°C getropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 4 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Umkondensation im Hochvakuum wird das entstandene LiF abgetrennt. **56** wird durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

Verbindung 57:

0,1 mol (Me₃Si)₂NH werden in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF gelöst und bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Die Reaktionslösung wird zu 0,1 mol der Verbindung **56** bei 0°C getropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 1 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiF wird im Hochvakuum abgetrennt. **57** wird durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

Verbindung 58:

Zu 0,1 mol Trimethylsilyl-2,4,6-trimethylphenyl-amin in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF wird bei 0°C die äquimolare Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) gegeben. Nach abgeschlossener Butanabspaltung wird die Reaktionslösung zu 0,1 mol (Me₃Si)₂NBF₂ bei 0°C getropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 3 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Umkondensation im Hochvakuum wird das entstandene LiF abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation wird **58** rein erhalten.

Verbindung 59 - 61:

0,1 mol Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)amin werden in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF gelöst und bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Nach abgeschlossener Butanabspaltung wird die Reaktionslösung zu 0,1 mol (Me₃Si)₂NBF₂ bei 0°C getropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 3 h auf Raumtemperatur gebracht und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene LiF wird im Hochvakuum abgetrennt. **59** und **60** werden durch fraktionierte Destillation

erhalten. **61** wird 24 h nach der fraktionierten Destillation von **60** isoliert. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan werden Einkristalle der Verbindung **61** erhalten.

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 und 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 gesammelt und 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 P₄O₁₀ werden in die Basen- bzw. Säureabfälle überführt.

Säurebäder werden mit Na₂CO₃ 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

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

Die Molmassenbestimmungen wurden massenspektroskopisch an einem Finnigan MAT 8200 oder einem Finnigan MAT 9500 mit einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV vorgenommen. Die Charakterisierung aller beschriebenen Verbindungen erfolgte mit Hilfe der Elektronenstoßionisation (E.I.). Hinter der Massenzahl m/z , die in der relativen Atommasseneinheit [u] gemessen wird, ist die relative Intensität, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben. Die charakteristischen Fragmentpeaks werden mit abnehmender relativer Atommasse aufgeführt.

Bei der Anfertigung der ^1H -, ^7Li -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurde ein Bruker Avance 300-MHz-Kernresonanzspektrometer bzw. ein Bruker Avance 500-MHz-Kernresonanzspektrometer verwendet. Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Messungen wurden an einem Bruker Avance 200-MHz-Kernresonanzspektrometer durchgeführt. Als Standard für die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Messungen diente TMS als interner Standard. Bei den ^7Li -NMR-Messungen wurde LiCl -, bei ^{11}B - BF_3OEt_2 -, bei ^{15}N - MeNO_2 -, bei ^{19}F - C_6F_6 - und bei ^{31}P -NMR-Aufnahmen H_3PO_4 als externer Standard verwendet. Die Konzentration der zu vermessenden Proben betrug 5 % (bei ^1H -, ^7Li -, ^{11}B -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Messungen) bzw. 30 - 40 % (bei ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Messungen) in CDCl_3 bzw. C_6D_6 . Die ^7Li -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{19}F und ^{31}P -NMR-Spektren wurden protonen-breitbandentkoppelt, die ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Spektren teilweise über INEPT oder inverse-gated protonenentkoppelt aufgenommen.

Alle Kristalle wurden aus den Schlenkkolben unter Argon bzw. Stickstoffatmosphäre entnommen. Proben passender Größe und genügender Qualität wurden in perfluoriertem Polyether- bzw. Siliconöl, teilweise unter dem kalten Stickstoffstrom eines X-TEMP2 Gerätes^[143,144], ausgewählt. Die Kristalle wurden auf der Spitze eines Glasfadens (befestigt am Goniometerkopf) montiert und schockgefroren^[145].

Die Daten der Verbindungen **1a**, **2**, **3**, **9**, **10**, **11**, **14**, **20**, **21**, **25**, **36**, **37**, **38**, **44** und **45** wurden mittels graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) im AK Stalke von Holger Ott, die Daten der Verbindungen **50**, **51**, **52**

und **61** von Daniel Stern auf einem Bruker D8 Dreikreis-Diffraktometer mit einem APEXII CCD-Detektor aufgenommen (ω -Scans, $\Delta\omega = 0.3^\circ$), wobei die Probe mit einem kalten Stickstoffstrom auf 100(2) K temperiert wurde. Die Messung und eine erste Zellbestimmung wurden mit dem APEX2-Programmpaket^[146] vorgenommen. Die Daten wurden mit dem Programm SAINT^[147] integriert, wobei genaue Zellparameter erhalten wurden, und empirisch absorptionskorrigiert mit dem Programm SADABS^[148].

Die Daten von **6**, **7** und **34** wurden im AK Schulzke von Prof. Dr. C. Schulzke, die Daten von **43**, **46**, **47**, **48**, **49** und **54** wurden im AK Magull von A. Ringe mit einem Stoe IPDSII Zweikreis-Diffraktometer bei 133(2) K mittels graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) und einem Imageplate-Detektor aufgezeichnet (ω -Scans, $\Delta\omega = 1,0^\circ$). Die Messung, die Zellbestimmung und die Datenreduktion erfolgten mit dem X-AREA Softwarepaket von Stoe & Cie^[149]. Eine numerische Korrektur wurde mit dem Programm X-AREA^[150] durchgeführt.

Die Datensammlung für Verbindung **54** erfolgte im AK Sheldrick von A. Thorn auf einer Bruker D8 Drehanode mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,184$ pm) und einem SMART6000 Detektor (ω -Scans, $\Delta\omega = 0,3^\circ$). Messung und Zellbestimmung wurden mit dem PROTEUM-Softwarepaket^[151] durchgeführt. Alle weiteren Schritte entsprachen dem Vorgehen bei dem Bruker D8 Diffraktometer mit Mo-Röntgenröhre. Die jeweiligen Daten wurden in XPREP^[152] vereinigt und für die folgenden Schritte aufbereitet. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden in SHELXS^[153], die anschließende Verfeinerung nach "full-matrix least-squares procedures" gegen F^2 mit SHELXL^[154]. Grafiken und Tabellen wurden mit XSHELL und XCIF im SHELXTL-Programmpaket^[155] erstellt.

Der Schmelzpunkt der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen wurde in einer Apparatur nach TOTOLLI in abgeschmolzenen Glaskapillaren ermittelt.

Die in der Literatur bereits beschriebenen Verbindungen **8**, **14** und **45** wurden auf neuen Reaktionswegen synthetisiert und charakterisiert, um fehlende NMR-spektroskopische- bzw. röntgenstrukturanalytische Daten zu ergänzen.

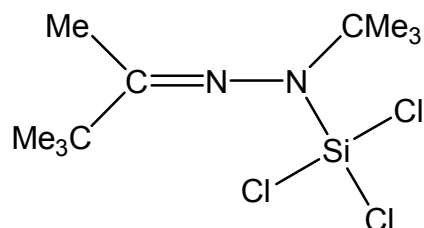
Im folgenden Abschnitt sind die dargestellten Verbindungen unter Angabe folgender Daten aufgeführt:

Systematischer Name, Summenformel, molare Masse, Fest- bzw. Siedepunkt, Ausbeute, massenspektroskopische Ergebnisse, chemische Verschiebungen

δ [ppm], Signalform und Kopplungskonstanten J [Hz]. Für die ^1H -NMR-Signale wird zudem die Anzahl der Protonen aus den Integrationen angegeben.

Zur Beschreibung der Signalformen werden folgende Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett vom Dublett), dt (Dublett vom Triplett), m (Multiplett), sept (Septett) und t (Triplett).

Im Abschnitt 7.3. sind die neu synthetisierten Verbindungen aufgelistet. Hier sind auch die jeweiligen Registernummern zu finden, unter denen die Kristalldaten in den jeweiligen Arbeitskreisen verzeichnet sind.

Verbindung 4: tert-Butylmethyl-tert-butyl(trichlorsilyl)-hydrazon

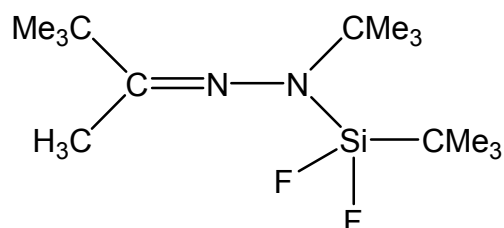
Summenformel:	C ₁₀ H ₂₁ N ₂ SiCl ₃		
Molare Masse:	303,5 g/mol		
Siedepunkt:	64°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	75 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	304 g/mol	[M] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz NMR (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,03	CC(CH ₃) ₃	s		9
1,26	NC(CH ₃) ₃	s		9
1,77	CH ₃	s		3
δ ¹³C [ppm]				
15,17	CH ₃	s		
27,94	CC(CH ₃) ₃	s		
28,64	NC(CH ₃) ₃	s		
39,96	CC(CH ₃) ₃	s		
59,02	NC(CH ₃) ₃	s		
184,27	C=N	s		

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

-31,75

Verbindung 5: tert-Butylmethyl-tert-butyl(tert-butyldifluorsilyl)-hydrazon

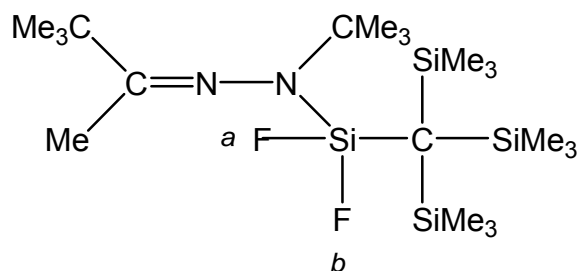
Summenformel:	C ₁₄ H ₃₀ F ₂ N ₂ Si		
Molare Masse:	292,21 g/mol		
Siedepunkt:	52°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	90 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	292 g/mol	[M] ⁺	30 %
	277 g/mol	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,02	SiC(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{HF} = 1,23	9 H
1,15	CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,18	NC(CH ₃) ₃	t	⁵ J _{HF} = 0,05	9 H
1,94	CH ₃	t	⁶ J _{HF} = 1,12	3 H
δ ¹³C [ppm]				
13,69	SiC(CH ₃) ₃	s		
18,25	CH ₃	t	⁵ J _{CF} = 22,76	
26,27	SiC(CH ₃) ₃	s		
28,12	CC(CH ₃) ₃	s		
28,85	NC(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 1,58	
39,90	CC(CH ₃) ₃	s		

56,04	$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	s	
184,44	$\text{C}=\text{N}$	s	
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]			
- 256,59	NSi	t	${}^2J_{\text{NF}} = 7,69$
- 47,64	$\text{C}=\text{N}$	s	
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]			
21,05			
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
- 43,37	SiF_2	t	$J_{\text{SiF}} = 292,66$

Verbindung 6: *tert*-Butylmethyl-*tert*-butyl(tris(trimethylsilyl)-methyl-difluorsilyl)-hydrazon



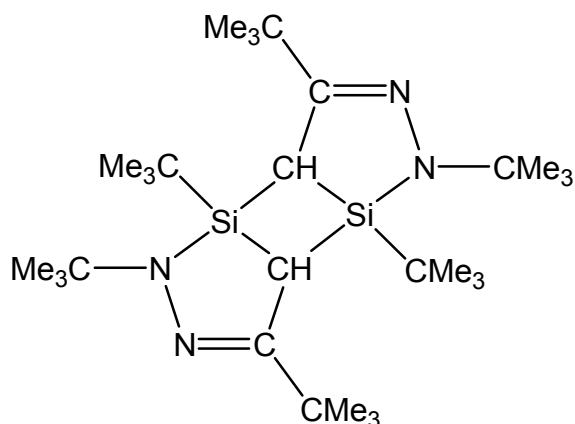
Summenformel:	C ₂₀ H ₄₈ F ₂ N ₂ Si ₄		
Molare Masse:	466,28 g/mol		
Festpunkt:	206°C		
Ausbeute:	7-8 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	466 g/mol	[M] ⁺	30 %
	451 g/mol	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,27	(Si(CH ₃) ₃) ₃	t	⁵ J _{HF} = 0,62	27 H
1,19	CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,20	NC(CH ₃) ₃	t	⁵ J _{HF} = 1,19	9 H
1,94	CH ₃	t	⁶ J _{HF} = 1,79	3 H
δ ¹³C [ppm]				
5,56	(Si(CH ₃) ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 1,84	
6,15	SiC(Si(CH ₃) ₃) ₃	t	² J _{CF} = 16,35	
15,35	CH ₃	t	⁵ J _{CF} = 4,00	
28,34	NC(CH ₃) ₃	s		

29,59	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	t	${}^6J_{CF} = 2,29$
40,57	NC(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
58,77	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
185,90	<u>C</u> =N	s	
δ ¹⁹F [ppm]			
53,71	Si <u>E</u> _a	d	$J_{FaFb} = 30,2$
58,23	Si <u>E</u> _b	d	$J_{FaFb} = 30,2$
δ ²⁹Si [ppm]			
- 0,56	<u>Si</u> (CH ₃) ₃	t	${}^3J_{SiF} = 4,03$
- 45,42	<u>Si</u> F ₂	t	$J_{SiF} = 280,29$

Verbindung 7: 1,6-Di-*tert*-butyl-2,7-di-*tert*-butyl-4,9-di-*tert*-butyl-2,3,7,8-tetraaza-1,6-disila-tricyclo[3,3,0,0]deca-3,8-dien



Summenformel:	C ₂₈ H ₅₆ N ₄ Si ₂		
Molare Masse:	506,4 g/mol		
Festpunkt:	289°C		
Ausbeute:	35 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	506 g/mol	[M] ⁺	10 %
	504 g/mol	[M-2 H] ⁺	60 %
	489 g/mol	[M-16 g/mol] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,88	(SiC(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,13	(CC(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,32	(NC(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
2,31	(CH) ₂	s		2 H

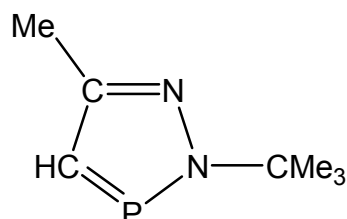
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

20,66	(<u>C</u> H) ₂	s
25,00	(Si <u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	s
25,92	(Si <u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	s
29,68	(CC(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	s
30,36	(NC(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	s
36,19	(CC(<u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	s
54,31	(N <u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	s
156,93	(<u>C</u> =N) ₂	s

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

13,44

Verbindung 8: **2-tert-Butyl-5-methyl-1,2-diaza-3-phosphacyclo-penta-3,5-dien**

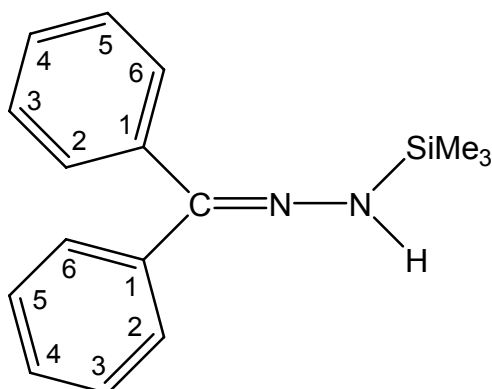


Summenformel:	C ₇ H ₁₃ N ₂ P		
Molare Masse:	156,08 g/mol		
Festpunkt:	36°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	55 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	156 g/mol	[M] ⁺	80 %
	141 g/mol	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
2,07	NC(CH ₃) ₃	s		9 H
2,72	CCH ₃	dd	⁴ J _{PH} = 1,71 ⁴ J _{HH} = 0,52	3 H
7,53	CH	dd	² J _{PH} = 43,22 ⁴ J _{HH} = 0,52	1 H
δ ¹³C [ppm]				
13,94	CCH ₃	d	³ J _{CP} = 2,26	
30,57	NC(CH ₃) ₃	d	³ J _{CP} = 8,03	
64,57	NC(CH ₃) ₃	d	³ J _{CP} = 5,01	
134,49	CH	d	J _{CP} = 47,80	

155,38	<u>C</u> =N	d	${}^2J_{CP} = 10,29$
$\delta {}^{31}\text{P}$ [ppm]			
219,94	<u>P</u>	d	${}^2J_{PH} = 43,22$

Verbindung 11: Diphenyl(trimethylsilyl)-hydrazon

Summenformel:	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ Si		
Molare Masse:	268,14 g/mol		
Festpunkt:	138°C		
Ausbeute:	70 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	268 g/mol	[M] ⁺	80 %
	267 g/mol	[M-H] ⁺	100 %

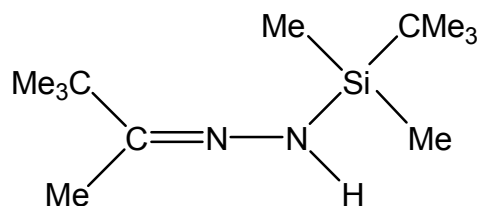
Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,24	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		9 H
5,60	N <u>H</u>	s		1 H
7,3-7,6	(C ₆ <u>H</u> ₅) ₂	m		10 H
δ ¹³C [ppm]				
- 0,62	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
125,92	<u>C</u> 2/ <u>C</u> 6	s		
127,95	<u>C</u> 2/ <u>C</u> 6	s		
129,39	<u>C</u> 3/ <u>C</u> 5	s		

129,48	<u>C</u> 3/ <u>C</u> 5	s
133,31	<u>C</u> 1	s
139,28	<u>C</u> 1	s
145,24	<u>C</u> =N	s

δ ²⁹Si [ppm]

7,36

Verbindung 12: tert-Butylmethyl-(tert-butyldimethylsilyl)-hydrazon

Summenformel:	C ₁₂ H ₂₈ SiN ₂		
Molare Masse:	228,2 g/mol		
Siedepunkt:	90°C / 10 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	228 g/mol	[M] ⁺	20 %
	171 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

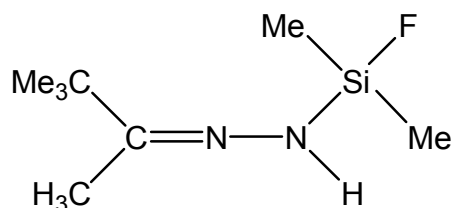
Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,11	Si(<u>CH</u> ₃) ₂	s		6 H
0,88	Si(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9 H
1,04	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9 H
1,61	<u>CH</u> ₃	d	⁵ J _{HH} = 0,5	3 H
4,70	<u>NH</u>	s		1 H
δ ¹³C [ppm]				
- 5,76	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
8,62	Si <u>C</u> (CH ₃) ₃	s		
18,23	<u>C</u> H ₃	s		
26,41	SiC(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
27,95	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s		

38,01	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s
150,15	$\text{C}=\text{N}$	s

δ ^{29}Si [ppm]

9,56

Verbindung 13: tert-Butylmethyl-(dimethylfluorsilyl)-hydrazon

Summenformel:	C ₈ H ₁₉ N ₂ SiF		
Molare Masse:	190,33 g/mol		
Siedepunkt:	72°C / 10 mbar		
Ausbeute:	50 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	190 g/mol	[M] ⁺	30 %
	133 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,31	Si(CH ₃) ₂	d	³ J _{HF} = 5,85	6 H
1,04	C(CH ₃) ₃	s		18 H
1,63	CCH ₃	s		3 H
5,41	NH	s		1 H
δ ¹³C [ppm]				
- 3,60	Si(C _H 3) ₂	d	² J _{CF} = 20,45	
8,96	C _H 3	s		
27,74	CC(C _H 3) ₃	s		
38,09	CC(CH ₃) ₃	s		
152,89	C=N	d	⁴ J _{CF} = 1,45	

$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

26,38

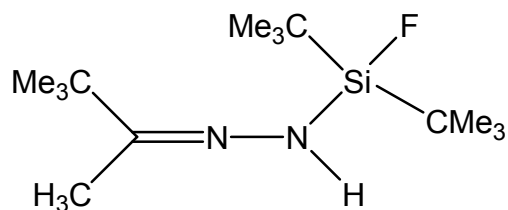
 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

8,08

Si

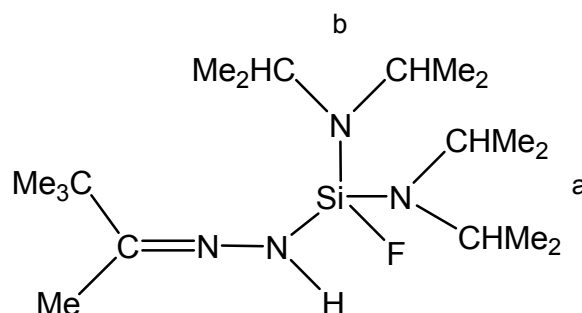
d

 $J_{\text{SiF}} = 285,93$

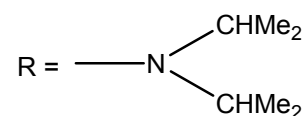
Verbindung 14: *tert*-Butylmethyl-(di-*tert*-butylfluorsilyl)-hydrazon

Summenformel:	C ₁₄ H ₃₁ FN ₂ Si
Molare Masse:	274,22 g/mol
Festpunkt:	127°C
Ausbeute:	70 %
Massenspektrum: (E.I.) m/z	274 g/mol [M] ⁺ 100 %

Die Verbindung **14** wurde von C. DROST massen- und NMR-spektroskopisch untersucht^[129]. Die charakteristischen Daten werden durch eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **14** ergänzt.

Verbindung 15: tert-Butylmethyl-(fluor-bis(diisopropylamino)silyl)-hydrazon

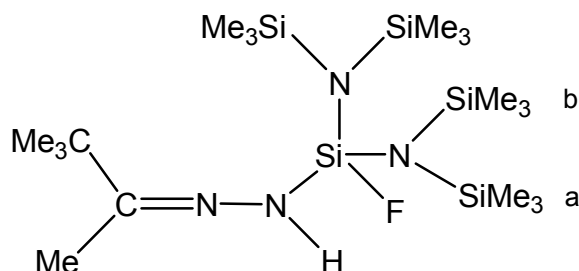
Summenformel:	C ₁₈ H ₄₁ FN ₄ Si		
Molare Masse:	360,63 g/mol		
Siedepunkt:	76°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	75 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	360 g/mol	[M] ⁺	1 %
	345 g/mol	[M-Me] ⁺	10 %
	317 g/mol	[M-CHMe ₂] ⁺	40 %
	260 g/mol	[M-R] ⁺	100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,06	CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,10	a N(CH(CH ₃) ₂) ₂	ddd	³ J _{HH} = 6,66 ³ J _{HH} = 5,27 ⁵ J _{HF} = 0,57	12 H
1,13	b N(CH(CH ₃) ₂) ₂	ddd	³ J _{HH} = 6,66 ³ J _{HH} = 5,27 ⁵ J _{HF} = 0,57	12 H

1,61	<u>C</u> H ₃	d	${}^6J_{\text{HF}} = 0,61$	3 H
3,38	(N(CH(<u>C</u> H)(CH ₃) ₂) ₂) ₂	dsept	${}^3J_{\text{HH}} = 5,27$ ${}^4J_{\text{HF}} = 0,82$	4 H
5,07	N <u>H</u>	s		1 H
δ ¹³C [ppm]				
9,07	<u>C</u> H ₃	s		
23,86	a N(CH(<u>C</u> H)(CH ₃) ₂) ₂	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,72$	
24,12	b N(CH(C <u>H</u>)(CH ₃) ₂) ₂	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,93$	
28,02	CC(<u>C</u> H)(CH ₃) ₃	s		
38,14	CC(<u>C</u>)(CH ₃) ₃	s		
44,58	(N(<u>C</u> H)(CH ₃) ₂) ₂	d	${}^3J_{\text{CF}} = 0,77$	
150,81	<u>C</u> =N	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,93$	
δ ¹⁷F [ppm]				
30,76				
δ ²⁹Si [ppm]				
- 49,56	<u>Si</u>	d	$J_{\text{SiF}} = 234,65$	

Verbindung 16: *tert*-Butylmethyl-(fluor-bis(bis(trimethylsilyl)amino)silyl)-hydrazon



Summenformel:	C ₁₈ H ₄₉ FN ₄ Si ₅		
Molare Masse:	480,28 g/mol		
Siedepunkt:	112°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	40 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	480 g/mol	[M] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,09	a Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,23	9 H
0,10	b Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,77	9 H
0,20	N(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 1,13	18 H
0,61	NH	d	³ J _{HF} = 9,89	1 H
1,14	C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,89	CH ₃	d	⁶ J _{HF} = 0,98	3 H
δ ¹³C [ppm]				
1,14	a Si(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 0,57	
2,21	b Si(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 1,13	
4,83	N(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 2,31	

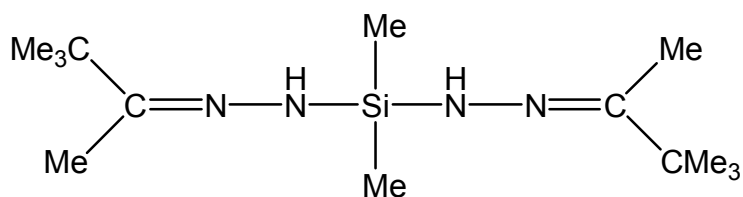
14,42	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$	d	${}^5J_{\text{CF}} = 2,11$
28,31	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
39,64	$\text{C}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
181,01	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,52$

 $\delta^{19\text{F}}$ [ppm]

47,20

 $\delta^{29\text{Si}}$ [ppm]

- 50,79	$\underline{\text{Si}}\text{F}$	d	$J_{\text{SiF}} = 232,59$
3,24	a $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 0,40$
3,25	N($\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$) ₂	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 4,07$
4,04	b $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	s	

Verbindung 17: Bis(tert-butylmethyl-hydrazono)dimethylsilan

Summenformel:	C ₁₄ H ₃₂ N ₄ Si		
Molare Masse:	284,24 g/mol		
Siedepunkt:	106°C / 10 mbar		
Ausbeute:	25 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	284 g/mol	[M] ⁺	40 %
	227 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,29	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
1,02	(C(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,59	(CCH ₃) ₂	s		6 H
5,14	(NH) ₂	s		2 H
δ ¹³C [ppm]				
- 3,12	Si(CH ₃) ₂	s		
8,75	(CCH ₃) ₂	s		
27,86	(C(CH ₃) ₃) ₂	s		
37,91	(C(CH ₃) ₃) ₂	s		
151,06	(C=N) ₂	s		

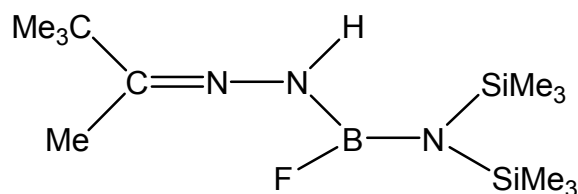
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]

- 267,09	(<u>N</u> H) ₂	d	$J_{\text{NH}} = 75,01$
- 62,02	(C= <u>N</u>) ₂	s	

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

- 4,67

Verbindung 18: *tert*-Butylmethyl-(bis(trimethylsilyl)aminofluorboryl)-hydrazon



Summenformel:	C ₂₁ H ₃₁ BFN ₃ Si ₂		
Molare Masse:	303,38 g/mol		
Siedepunkt:	70°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	40 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	303 g/mol	[M] ⁺	20 %
	288 g/mol	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

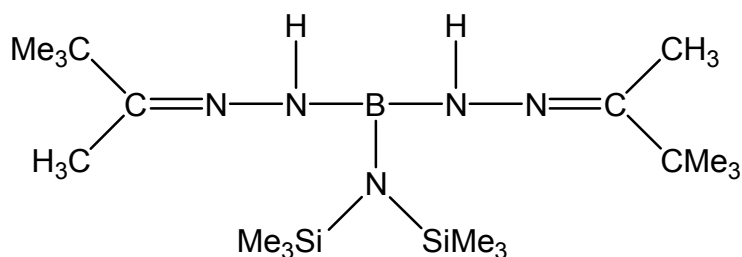
Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,18	(Si(<u>CH</u> ₃) ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 0,87	18
1,10	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9
1,68	<u>CH</u> ₃	d	⁶ J _{HF} = 0,37	3
6,2	<u>NH</u>	s		1
δ ¹¹B [ppm]				
23,83				
δ ¹³C [ppm]				
3,16	(Si(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,57	
9,98	<u>C</u> H ₃	s		

27,92	$C(\underline{C}H_3)_2$	s	
38,34	$\underline{C}(CH_3)_3$	d	$^5J_{CF} = 0,42$
155,25	$\underline{C}=N$	s	

$\delta^{19}F$ [ppm]
53,11

$\delta^{29}Si$ [ppm]

4,17 $(\underline{Si}(CH_3)_3)_2$ d $J_{SiF} = 4,17$

Verbindung 19: Bis(tert-butylmethyl-hydrazono)-bis(trimethylsilyl)boran

Summenformel:	C ₁₈ H ₄₄ BN ₅ Si ₂		
Molare Masse:	397,56 g/mol		
Siedepunkt:	92°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	50 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	397 g/mol	[M] ⁺	30 %
	382 g/mol	[M- Me] ⁺	50 %
	340 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
--------------	-----------	------------	----------------------	-------------

δ ¹H [ppm]

0,10	N(Si(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,09	(C(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,68	(CH ₃) ₂	s		6 H
5,76	(NH) ₂	s		2 H

δ ¹¹B [ppm]

26,17

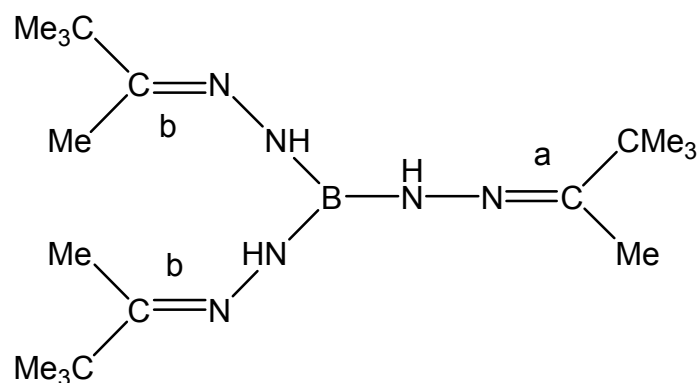
δ ¹³C [ppm]

3,06	N(Si(CH ₃) ₃) ₂	s
------	--	---

9,43	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s
9,71	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s
27,80	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
28,29	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
38,02	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
38,20	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
150,92	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s
152,12	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

0,23

Verbindung 20: Tris(*tert*-butylmethylketon-hydrazone)boran

Summenformel:	C ₁₈ H ₃₉ BN ₆		
Molare Masse:	350,35 g/mol		
Siedepunkt:	96°C / 0,03 mbar		
Festpunkt:	137°C		
Ausbeute:	30 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	350 g/mol	[M] ⁺	15 %
	293 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
--------------	-----------	------------	----------------------	-------------

δ ¹H [ppm]

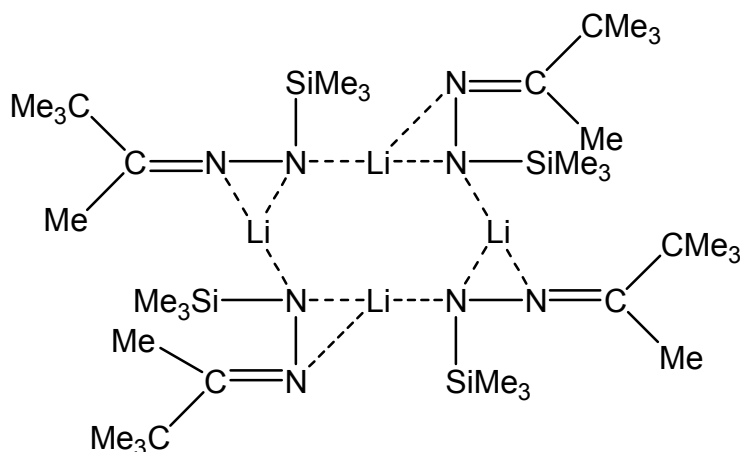
1,07	a C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,14	b C(CH ₃) ₃	s		18 H
1,66	b CH ₃	s		6 H
1,70	a CH ₃	s		3 H
4,82	NH	s		1 H

δ ¹¹B [ppm]

0,37

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

9,93	a $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s
12.16	b $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s
27,70	a $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
27,80	b $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
38,14	a $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
38,40	b $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
157,82	a $\underline{\text{C}}=\text{N}$	s
164,49	b $\underline{\text{C}}=\text{N}$	s

Verbindung 21: Lithium-*tert*-butylmethyl-trimethylsilyl-hydrazonid

Summenformel:	$C_{36}H_{84}Li_4N_8Si_4$
Molare Masse:	769,21 g/mol
Festpunkt:	132°C
Ausbeute:	95 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C_6D_6):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
--------------	-----------	------------	----------------------	-------------

 δ 1H [ppm]

0,25	$Si(\underline{C}H_3)_3$	s		36 H
1,09	$C(\underline{C}H_3)_3$	s		36 H
1,28	$\underline{C}H_3$	s		12 H

 δ 7Li [ppm]

0,3 – 0,9

 δ ^{13}C [ppm]

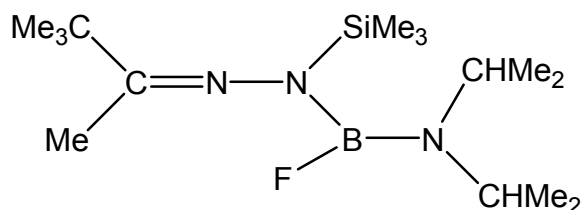
-0,45	$Si(\underline{C}H_3)_3$	s
-------	--------------------------	---

8,48	$\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s
28,17	$\text{C}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
59,02	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
149,39	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

5,03

Verbindung 22: *tert*-Butylmethyl-trimethylsilyl-diisopropylaminofluorboryl-hydrason



Summenformel:	C ₁₅ H ₃₅ BFN ₃ Si		
Molare Masse:	315,27 g/mol		
Siedepunkt:	70°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	315 g/mol	[M] ⁺	55 %
	300 g/mol	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,09	Si(<u>CH</u> ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,67	9
1,02	NCH(<u>CH</u> ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,69	6
1,04	NCH(<u>CH</u> ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,69	6
1,11	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9
1,74	<u>CH</u> ₃	s		3
3,32	NCH(<u>CH</u> ₃) ₂	sept	³ J _{HH} = 6,69	2
δ ¹¹B [ppm]				
22,44				

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

0,25	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 3,21$
12,95	$\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	d	${}^5J_{\text{CF}} = 0,59$
23,28	$\text{NCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 2,46$
27,93	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
39,23	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^5J_{\text{CF}} = 1,13$
44,05	$\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,20$
176,50	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s	

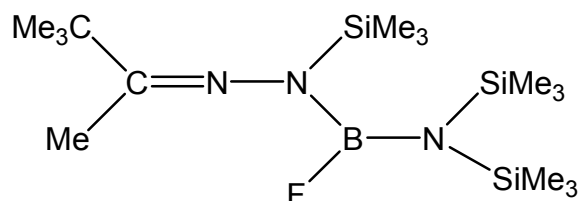
 $\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

44,89

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

6,28	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 1,36$
------	--	---	-----------------------------

Verbindung 23: *tert*-Butylmethyl-trimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)amino-fluorboryl-hydrazon



Summenformel:	C ₁₅ H ₃₉ BN ₃ FSi ₃		
Molare Masse:	375,56 g/mol		
Siedepunkt:	86°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	375 g/mol	[M] ⁺	65 %
	360 g/mol	[M-Me] ⁺	75 %
	302 g/mol	[M-SiMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,11	NSi(CH ₃) ₃	s		9 H
1,14	N(Si(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,15	CCCH ₃	s		6 H
1,77	CCH ₃	s		6 H
δ ¹¹B [ppm]				
24,09				
δ ¹³C [ppm]				
0,34	NSi(CH ₃) ₃	s		

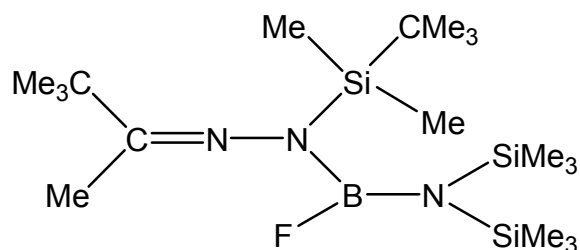
3,12	$N(\underline{Si}(\underline{C}H_3)_3)_2$	s
13,72	$C\underline{C}H_3$	s
27,83	$CC(\underline{C}H_3)_3$	s
39,55	$CC(\underline{C}H_3)_3$	s
177,93	$\underline{C}=N$	s

$\delta^{19}F$ [ppm]
66,24

$\delta^{29}Si$ [ppm]

2,62	$N(\underline{Si}(CH_3)_3)_2$	s
8,51	$N\underline{Si}(CH_3)_3$	s

Verbindung 24: *tert*-Butylmethyl-*tert*-butyldimethylsilyl-
bis(trimethylsilyl)aminofluorborylhydrazon



Summenformel:	C ₁₈ H ₄₅ N ₃ Si ₃ BF		
Molare Masse:	417,64 g/mol		
Siedepunkt:	83°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	417 g/mol	[M] ⁺	30 %
	360 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
--------------	-----------	------------	----------------------	-------------

δ ¹H [ppm]

0,14	(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 0,59	18 H
0,16	Si(CH ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 0,51	6 H
0,88	SiC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,14	CCH ₃	s		3 H
1,79	CH ₃	s		3 H

δ ¹¹B [ppm]

23,89

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

- 3,92	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 6,07$
3,30	$(\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,39$
14,24	$\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s	
25,88	$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,13$
26,69	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,82$
27,88	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
39,78	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
175,81	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s	

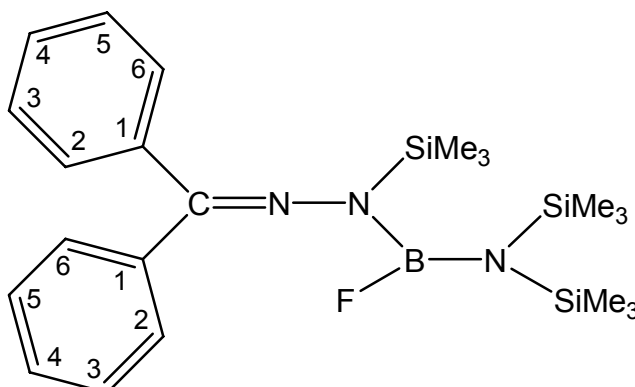
 $\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

71,17

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

2,89	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 5,11$
3,22	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 4,79$
13,86	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$	s	

Verbindung 25: Diphenyl-trimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)aminofluorboryl-hydrason



Summenformel:	C ₂₂ H ₃₇ BFN ₃ Si ₃		
Molare Masse:	457,24 g/mol		
Festpunkt:	178°C		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	457 g/mol	[M] ⁺	70%
	442 g/mol	[M-Me] ⁺	100%

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
- 0,04	Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,45	9 H
0,11	N(Si(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
7,2-7,5	(C ₆ H ₅) ₂	m		10 H
δ ¹¹B [ppm]				
24,59				

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

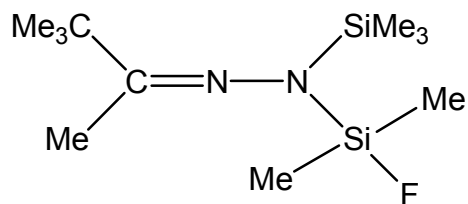
0,34	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	$^4J_{\text{CF}} = 2,93$
3,16	$\text{N}(\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$	s	
127,87	$\underline{\text{C}}3/\underline{\text{C}}5$	s	
128,05	$\underline{\text{C}}3/\underline{\text{C}}5$	s	
128,93	$\underline{\text{C}}2/\underline{\text{C}}6$	s	
129,94	$\underline{\text{C}}2/\underline{\text{C}}6$	s	
135,88	$\underline{\text{C}}1$	s	
138,90	$\underline{\text{C}}1$	s	
168,70	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s	

 $\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

64,44

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

3,69	$\text{N}(\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3)_2$	d	$^3J_{\text{SiF}} = 5,39$
10,92	$\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$	d	$^3J_{\text{SiF}} = 1,52$

Verbindung 26: *tert*-Butylmethyl-trimethylsilyl-dimethylfluorsilyl-hydrazon

Summenformel:	C ₁₁ H ₂₇ FN ₂ Si ₂		
Molare Masse:	262,17 g/mol		
Siedepunkt:	75°C / 10 mbar		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	262 g/mol	[M] ⁺	40 %
	205 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,08	Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,32	9 H
0,15	Si(CH ₃) ₂ F	d	³ J _{HF} = 6,17	6 H
1,12	C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,86	CCH ₃	d	⁶ J _{HF} = 0,64	3 H
δ ¹³C [ppm]				
- 1,24	Si(CH ₃) ₂ F	d	² J _{CF} = 20,37	
0,20	Si(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 0,65	
13,60	CCH ₃	d	⁵ J _{CF} = 1,52	
28,05	CC(CH ₃) ₃	s		
39,51	CC(CH ₃) ₃	s		
181,73	C=N	d	⁴ J _{CF} = 1,83	

$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]
25,30

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

3,22

SiF

d

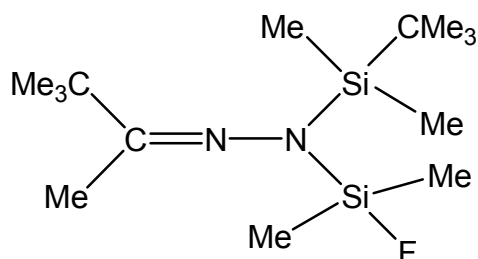
$J_{\text{SiF}} = 283,81$

4,09

Si(CH₃)₃

s

Verbindung 27: *tert*-Butylmethyl-*tert*-butyldimethylsilyl-dimethylfluorsilyl-hydrason



Summenformel:	C ₁₄ H ₂₁ FN ₂ Si ₂		
Molare Masse:	304,22 g/mol		
Siedepunkt:	47°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	304 g/mol	[M] ⁺	20 %
	247 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,02	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
0,17	Si(CH ₃) ₂ F	d	³ J _{HF} = 6,28	6 H
0,93	SiC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,12	NC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,87	CCH ₃	d	⁶ J _{HF} = 1,00	3 H
δ ¹³C [ppm]				
- 4,25	Si(C ₃ H ₇) ₂	d	⁴ J _{CF} = 0,95	
- 0,86	Si(CH ₃) ₂ F	d	² J _{CF} = 20,66	
13,57	SiC(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 2,34	

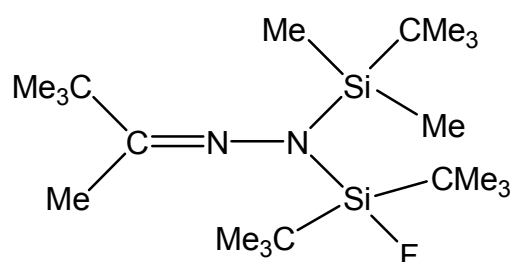
19,47	$\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	d	${}^5J_{\text{CF}} = 1,09$
27,25	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
27,98	$\text{NCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
39,66	$\text{NCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
181,21	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,79$

δ ${}^{19}\text{F}$ [ppm]
27,36

δ ${}^{29}\text{Si}$ [ppm]

2,52	$\underline{\text{Si}}\text{F}$	d	$J_{\text{SiF}} = 283,37$
8,45	$\underline{\text{Si}}$	s	

Verbindung 28: *tert*-Butylmethyl-*tert*-butyldimethylsilyl-di(*tert*-butyl)fluorsilyl-hydrazon



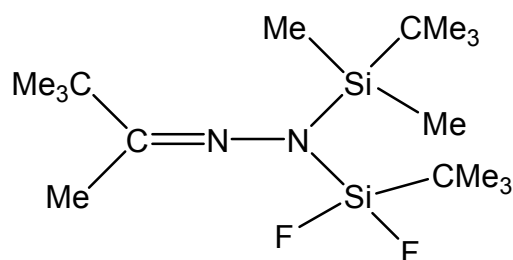
Summenformel:	C ₂₀ H ₄₅ N ₂ Si ₂ F		
Molare Masse:	388,75 g/mol		
Siedepunkt:	85°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	90 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	388 g/mol	[M] ⁺	10 %
	368 g/mol	[M-HF] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,14	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
0,94	SiC(CH ₃) ₃	s		9 H
0,99	Si(C(CH ₃) ₃) ₂ F	d	⁴ J _{HF} = 1,13	18 H
1,01	CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,54	CCH ₃	s		3 H
δ ¹³C [ppm]				
- 3,13	Si(C ₃ H ₇) ₂	d	⁴ J _{CF} = 3,21	
14,00	CC ₃ H ₇	s		
19,66	SiC(CH ₃) ₃	s		

20,83	Si <u>C</u> (CH ₃) ₃ F	d	$^2J_{CF} = 13,32$
27,98	SiC(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
28,38	SiC(<u>C</u> H ₃) ₃ F	d	$^3J_{CF} = 1,24$
28,86	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
36,68	<u>CC</u> (CH ₃) ₃	s	
161,48	<u>C</u> =N	s	
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]			
- 32,75	C= <u>N</u>	s	
- 261,95	<u>N</u> Si ₂	s	
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]			
- 10,32			
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
5,89	<u>Si</u> C(CH ₃) ₃	s	
2,39	<u>Si</u> C(CH ₃) ₃ F	d	$J_{SiF} = 285,31$

Verbindung 29: *tert*-Butylmethyl-*tert*-butyldimethylsilyl-*tert*-butyldifluorsilyl-hydrason



Summenformel:	C ₁₆ H ₃₆ F ₂ N ₂ Si ₂		
Molare Masse:	350,24 g/mol		
Siedepunkt:	62°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	90 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	350 g/mol	[M] ⁺	20 %
	293 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,07	Si(CH ₃) ₂	t	⁵ J _{HF} = 1,00	6 H
0,94	SiC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,02	F ₂ SiC(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{HF} = 1,50	9 H
1,13	CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,95	CCH ₃	t	⁶ J _{HF} = 1,00	3 H
δ ¹³C [ppm]				
- 4,74	Si(C ₃ H ₇) ₂	t	⁴ J _{CF} = 2,01	
13,86	CC ₃ H ₇	t	⁵ J _{CF} = 2,52	
17,99	F ₂ Si(C ₃ H ₇) ₃	t	² J _{CF} = 20,37	

19,42	NSi <u>C</u> (CH ₃) ₃	s
26,06	FSi(C <u>C</u> H ₃) ₃	s
26,99	NSiC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
27,92	NCC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
40,03	NCC <u>C</u> (CH ₃) ₃	s
183,69	<u>C</u> =N	s

 δ ¹⁹F [ppm]

21,8

 δ ²⁹Si [ppm]

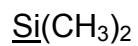
- 41,98



t

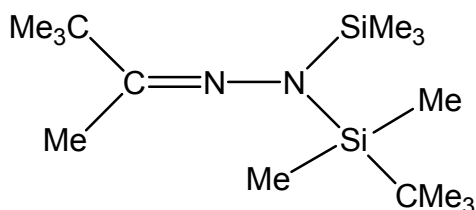
J_{SiF} = 290,43

11,45



s

Verbindung 30: *tert*-Butylmethyl-trimethylsilyl-*tert*-butyldimethylsilyl-hydrason

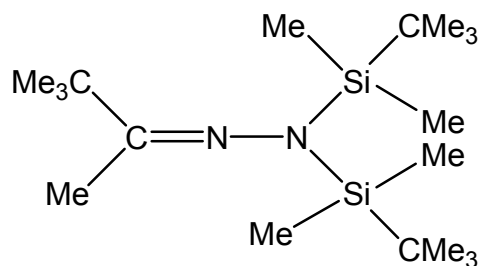


Summenformel:	C ₁₅ H ₃₆ N ₂ Si ₂		
Molare Masse:	300,24 g/mol		
Siedepunkt:	92°C / 10 mbar		
Ausbeute:	20 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	300 g/mol	[M] ⁺	20 %
	243 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
- 0,01	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
0,05	Si(CH ₃) ₃	s		9 H
0,92	SiC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,13	CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,85	CCH ₃	s		3 H
δ ¹³C [ppm]				
- 3,67	Si(CH ₃) ₂	s		
1,47	Si(CH ₃) ₃	s		
13,66	CCH ₃	s		
19,75	SiC(CH ₃) ₃	s		

27,58	SiC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
28,34	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
39,61	CC(<u>C</u>) ₃	s
180,51	<u>C</u> =N	s
δ ²⁹Si [ppm]		
2,24	<u>Si</u> (CH ₃) ₃	s
7,28	<u>Si</u> C(CH ₃) ₃	s

Verbindung 31: tert-Butylmethyl-bis(tert-butyldimethylsilyl)-hydrazon

Summenformel:	C ₁₈ H ₄₂ N ₂ Si ₂		
Molare Masse:	342,29 g/mol		
Siedepunkt:	67°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	20 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	342 g/mol	[M] ⁺	20 %
	285 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

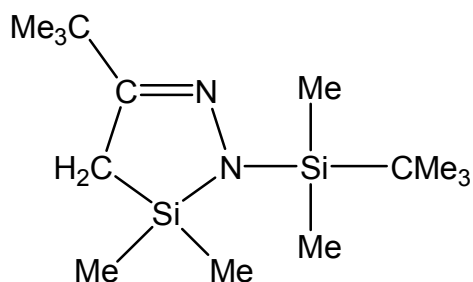
Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,06	N(Si(CH ₃) ₂) ₂	s		12 H
0,89	N(SiC(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,12	CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,89	CCH ₃	s		3 H
δ ¹³C [ppm]				
- 2,35	N(Si(CH ₃) ₂) ₂	s		
14,74	N(SiC(CH ₃) ₃) ₂	s		
20,17	CCH ₃	s		
27,82	N(SiC(CH ₃) ₃) ₂	s		
28,24	CC(CH ₃) ₃	s		

39,83	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s
179,91	$\text{C}=\text{N}$	s

δ ^{29}Si [ppm]

7,37

Verbindung 32: 2-*tert*-Butyldimethylsilyl-3-dimethyl-5-*tert*-butyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten



Summenformel:	C ₁₄ H ₃₂ N ₂ Si ₂		
Molare Masse:	284,21 g/mol		
Siedepunkt:	45°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	65 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	284 g/mol	[M] ⁺	15 %
	227 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
--------------	-----------	------------	----------------------	-------------

δ ¹H [ppm]

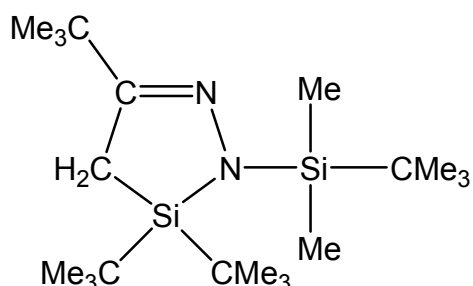
0,08	NSi(CH ₃) ₂	s		6 H
0,21	H ₂ CSi(CH ₃) ₂ N	s		6 H
0,89	NSiC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,08	CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,51	CH ₂	s		3 H

δ ¹³C [ppm]

- 4,67	NSi(C ₃ H ₇) ₂	s	
1,10	H ₂ CSi(C ₃ H ₇) ₂ N	s	
17,42	C ₃ H ₇	s	

18,73	NSi <u>C</u> (CH ₃) ₃	s
26,98	NSiC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
28,70	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
36,44	CC(<u>C</u>) ₃	s
162,17	<u>C</u> =N	s
δ ²⁹Si [ppm]		
7,59	NSi <u>C</u> (CH ₃) ₃	s
21,81	H ₂ C <u>Si</u> N	s

Verbindung 33: 2-tert-Butyldimethylsilyl-3-(di-tert-butyl)-5-tert-butyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten



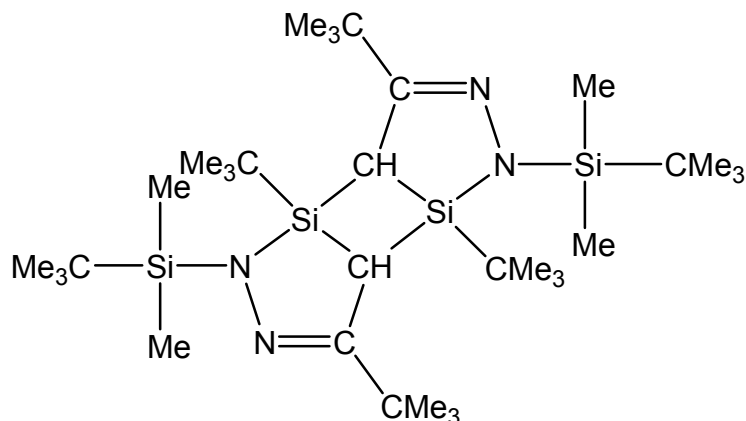
Summenformel:	C ₂₀ H ₄₄ N ₂ Si ₂		
Molare Masse:	368,3 g/mol		
Siedepunkt:	91°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	65 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	368 g/mol	[M] ⁺	10 %
	311 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,12	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
0,92	SiC(CH ₃) ₃	s		9 H
0,96	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,08	CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,52	CCH ₂	s		2 H
δ ¹³C [ppm]				
- 3,19	Si(C ₃ H ₇) ₂	s		
13,96	CCH ₂	s		

19,62	$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
20,76	$\text{Si}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$	s
27,98	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
28,22	$\text{Si}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$	s
28,76	$\text{NCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
36,64	$\text{NCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
161,55	$\text{NCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
$\delta^{29} \text{Si}$ [ppm]		
5,89	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$	s
- 21,91	$\underline{\text{Si}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$	s

Verbindung 34: 1,6-Di-*tert*-butyl-5,10-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-3,8-di-*tert*-butyl-4,5,9,10-tetraaza-1,6-disila-tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]deca-3,8-dien



Summenformel:	C ₃₂ H ₆₈ N ₄ Si ₄		
Molare Masse:	620,45 g/mol		
Festpunkt:	293°C		
Ausbeute:	20 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	620 g/mol	[M] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,10	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
0,24	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
0,85	(NSiC(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
0,98	(HCSiC(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,15	(CC(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
2,25	(CH) ₂	s		3 H

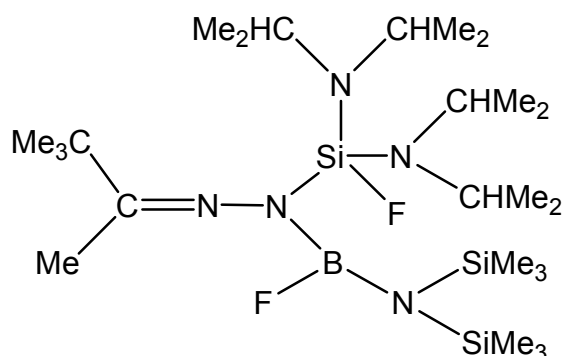
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

-3,45	(Si(<u>C</u> H ₃) ₂) ₂	s
-3,00	(Si(<u>C</u> H ₃) ₂) ₂	s
19,41	(HCSi <u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	s
24,23	(NSi <u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	s
25,37	(NSiC(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	
27,63	(HCSiC(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	s
27,90	(<u>C</u> H) ₂	s
29,75	(CC(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	s
36,72	(CC(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	s
165,62	<u>C</u> =N	s

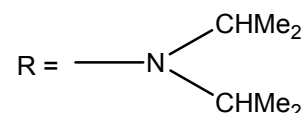
 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

7,47	(NSi <u>C</u>) ₂	s
16,84	(HCSi <u>C</u>) ₂	s

Verbindung 35: *tert*-Butylmethyl-(bis(bis(diisopropyl)amino)fluorsilyl)-bis(trimethylsilyl)aminolfluorboryl-hydrazon



Summenformel:	C ₂₄ H ₅₈ BF ₂ N ₅ Si ₃		
Molare Masse:	549,41 g/mol		
Siedepunkt:	132°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	20 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	549 g/mol	[M] ⁺	5 %
	534 g/mol	[M-Me] ⁺	20 %
	449 g/mol	[M-R] ⁺	100 %



Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,17	N(SiCH ₃) ₂	s		18 H
1,16	NCH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,00	6 H
1,17	C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,18	NCH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,00	6 H
1,82	CH ₃	d	⁶ J _{HF} = 1,00	3 H
3,51	NCH(CH ₃) ₂	sept	³ J _{HH} = 7,00	2 H

$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]

23,96

 $\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

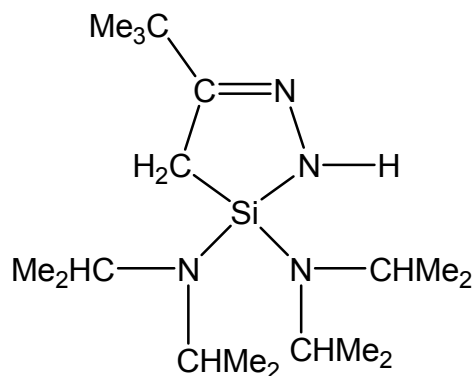
3,62	$\text{N}(\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	s
14,29	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s
24,84	$(\text{NCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_2$	s
27,99	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
39,84	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
45,36	$(\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2)_2$	s
177,87	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s

 $\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

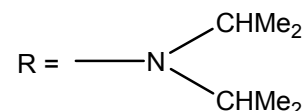
29,48	$\text{Si}\underline{\text{F}}$	s
72,75	$\text{B}\underline{\text{F}}$	s

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

- 51,87	$\underline{\text{Si}}\text{F}$	d	$J_{\text{SiF}} = 233,22$
3,37	$\text{N}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 5,84$

Verbindung 36: 3-Bis(bisdiisopropyl)amino-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten

Summenformel:	C ₁₈ H ₄₀ N ₄ Si		
Molare Masse:	340,62 g/mol		
Festpunkt:	191°C		
Ausbeute:	75 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	340 g/mol	[M] ⁺	20 %
	297 g/mol	[M-CHMe ₂] ⁺	30 %
	240 g/mol	[M-R] ⁺	100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,04	N(CH(<u>CH</u> ₃) ₂) ₂	d	³ J _{HH} = 6,79	12 H
1,06	N(CH(<u>CH</u> ₃) ₂) ₂	d	³ J _{HH} = 6,79	12 H
1,09	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9 H
1,42	<u>CH</u> ₂	s		3 H
3,38	(N(<u>CH</u> (CH ₃) ₂) ₂) ₂	sept	³ J _{HH} = 6,79	4 H
5,07	<u>NH</u>	s		1 H

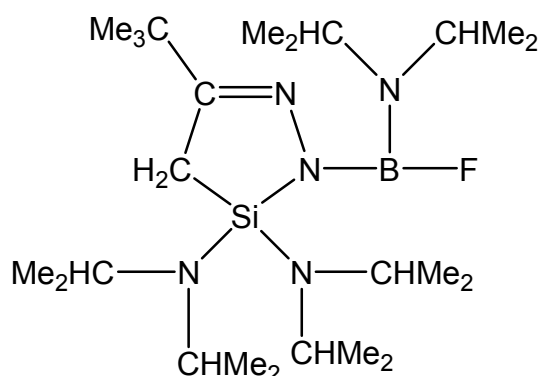
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

17,27	$\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
24,02	$\text{N}(\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_2$	s
24,37	$\text{N}(\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_2$	s
28,62	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
36,19	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
44,59	$\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2)_2$	s
159,10	$\text{N}\underline{\text{C}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

- 13,14

Verbindung 37: 2-Diisopropylfluorboryl-3-bis(bisdiisopropyl)amino-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten



Summenformel:	C ₂₄ H ₅₃ BFN ₅ Si		
Molare Masse:	469,31 g/mol		
Siedepunkt:	142°C / 0,03 mbar		
Festpunkt:	226°C		
Ausbeute:	20 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	469 g/mol	[M] ⁺	10 %
	426 g/mol	[M-CHMe ₂] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,03	SiNCH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,78	6 H
1,06	SiNCH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 6,78	6 H
1,07	C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,11	BNCH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,00	6 H
1,42	CH ₂	s		2 H
3,44	Si[NCH(CH ₃) ₂] ₂	sept	³ J _{HH} = 6,78	4 H
3,06	BNCH(CH ₃) ₂	sept	³ J _{HH} = 7,00	2 H

$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]

23,60

 $\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

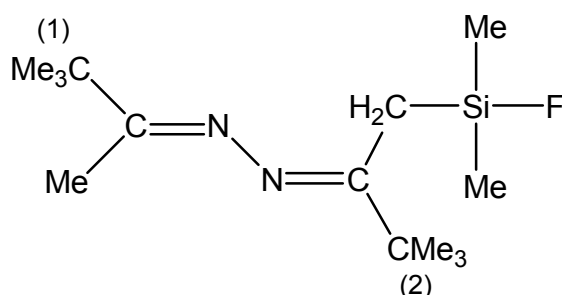
17,33	$\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
22,29	$\text{BN}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	s
23,24	$\text{BNCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	s
23,93	$\text{SiNCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	s
28,52	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
36,81	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
44,67	$\text{SiN}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	s

 $\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

44,61

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

-11,78

Verbindung 39: 1,4-Di-*tert*-butyl-1-methyl-4-fluordimethylsilylmethylenketazin


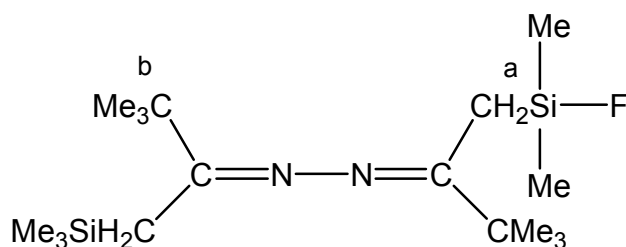
Summenformel:	C ₁₄ H ₂₉ FN ₂ Si		
Molare Masse:	272,21 g/mol		
Siedepunkt:	52°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	75 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	272 g/mol	[M] ⁺	30 %
	257 g/mol	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz NMR (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,23	Si(CH ₂) ₂	d	³ J _{HF} = 7,56	6 H
1,12	(1) C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,16	(2) C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,79	CH ₃	s		3 H
2,04	CH ₂	d	³ J _{HF} = 8,12	2 H
δ ¹³C [ppm]				
-0,2	Si(CH ₃) ₂	d	² J _{CF} = 15,27	
19,89	SiCH ₂	d	² J _{CF} = 14,26	

27,84	(1) C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
28,2	(2) C(<u>C</u> H ₃) ₃	d	⁵ J _{CF} = 0,65
38,36	<u>C</u> H ₃	s	
38,46	(2) <u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
38,62	(1) <u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
164,42	(1) <u>C</u> =N	s	
168,56	(2) <u>C</u> =N	s	
δ ¹⁹F [ppm]			
9,25	Si <u>F</u>	t, sept	³ J _{HF} = 7,7 ³ J _{HF} = 7,7
δ ²⁹Si [ppm]			
29,17	<u>Si</u>	d	J _{SiF} = 284,24

Verbindung 40: 1,4-Di-*tert*-butyl-1-trimethylsilylmethylen-4-fluordimethylsilylmethylen-ketazin



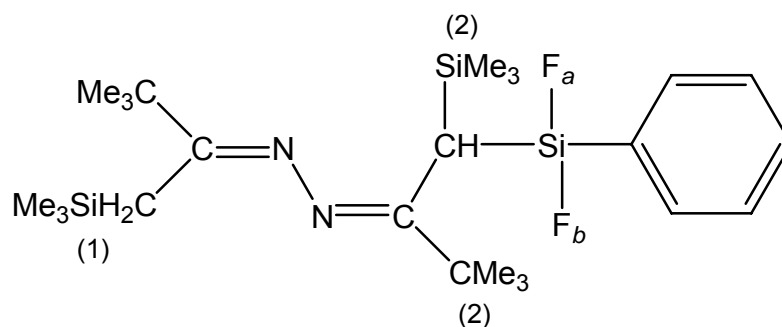
Summenformel:	C ₁₇ H ₃₇ FN ₂ Si ₂		
Molare Masse:	344,25 g/mol		
Siedepunkt:	63°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	80 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	344 g/mol	[M] ⁺	40 %
	329 g/mol	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,05	Si(CH ₃) ₃	s		9 H
0,25	Si(CH ₃) ₂	d	³ J _{HF} = 7,64	6 H
1,14	a C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,17	b C(CH ₃) ₃	s		9H
2,06	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	s		3 H
2,12	CH ₂ SiF	d	³ J _{HF} = 1,89	2 H
δ ¹³C [ppm]				
0,11	Si(CH ₃) ₂	d	² J _{CF} = 15,37	
0,58	Si(CH ₃) ₃	s		

19,73	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	s	
20,67	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{SiF}$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 14,21$
28,36	a $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^5J_{\text{CF}} = 0,76$
28,81	b $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
38,56	b $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
38,60	a $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
170,67	a $\underline{\text{C}}=\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 0,59$
173,75	b $\underline{\text{C}}=\text{N}$	s	
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]			
9,83			
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
1,38	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	s	
29,76	$\underline{\text{Si}}\text{F}$	d	$J_{\text{SiF}} = 283,49$

Verbindung 41: 1,4-Di-*tert*-butyl-1-trimethylsilylmethylen-4-(difluorphenylsilyl)-trimethylsilylmethin-ketazin



Summenformel:	C ₂₄ H ₄₄ F ₂ N ₂ Si ₃		
Molare Masse:	444,28 g/mol		
Siedepunkt:	70°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	40 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	444 g/mol	[M] ⁺	30 %
	371 g/mol	[M-SiMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz NMR (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,12	(1) Si(CH ₃) ₃	s		9 H
0,16	(2) Si(CH ₃) ₃	s		9 H
1,17	(1) C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,23	(2) C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,83	CH	s		1 H
2,03	CH ₂	s		2 H
7,3-7,6	C ₆ H ₅	m		5 H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

0,87	(1) Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
1,61	(2) Si(<u>C</u> H ₃) ₃	dd	$^4J_{\text{CF}} = 1,37$ $^4J_{\text{CF}} = 0,79$
21,87	<u>C</u> H ₂	s	
23,23	<u>C</u> H	dd	$^2J_{\text{CF}} = 16,39$ $^2J_{\text{CF}} = 13,01$
29,00	(2) C(<u>C</u> H ₃) ₃	dd	$^5J_{\text{CF}} = 2,9$ $^5J_{\text{CF}} = 0,95$
29,25	(1) C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
38,47	(1) <u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
38,66	(2) <u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
128,0	<u>C</u> 3/2	s	
129,7	<u>C</u> 4	s	
134,6	<u>C</u> 2/3	s	
134,6	<u>C</u> 1	s	
172,3	(1) <u>C</u> =N	s	
180,1	(2) <u>C</u> =N	s	

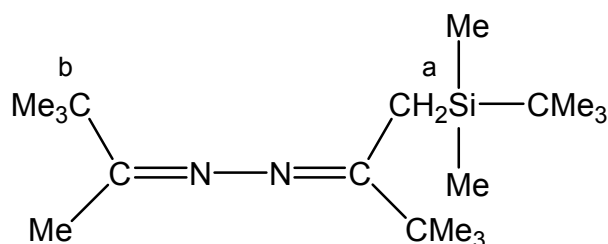
 $\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

30,07	Si <u>E</u> _a	dd	$^2J_{\text{FaFb}} = 26,06$ $^3J_{\text{HF}} = 7,35$
32,97	Si <u>E</u> _b	dd	$^2J_{\text{FbFa}} = 26,06$ $^3J_{\text{HF}} = 5,05$

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

-26,5	<u>S</u> iF ₂	dd	$J_{\text{SiF}} = 299,00$ $J_{\text{SiF}} = 286,95$
1,92	(1) <u>S</u> i(CH ₃) ₃	s	
2,6	(2) <u>S</u> i(CH ₃) ₃	dd	$^3J_{\text{SiF}} = 1,05$ $^3J_{\text{SiF}} = 0,26$

Verbindung 42: 1,4-Di-*tert*-butyl-1-methyl-4-*tert*-butyldimethylsilylmethylenketazin



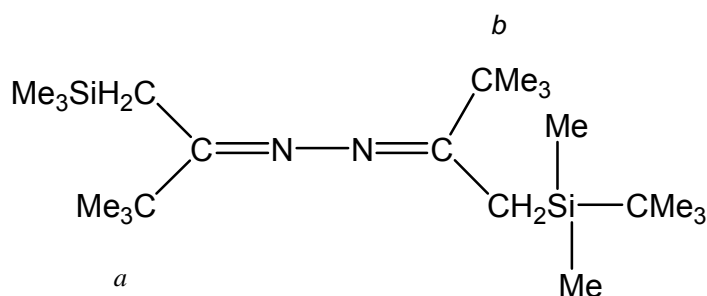
Summenformel:	C ₁₈ H ₃₈ N ₂ Si		
Molare Masse:	310,28 g/mol		
Siedepunkt:	68°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	80 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	310 g/mol	[M] ⁺	15 %
	253 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
-0,10	Si(<u>CH</u> ₃) ₂	s		6 H
0,88	SiC(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9 H
1,14	a C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9 H
1,17	b C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9H
1,78	<u>CH</u> ₃	s		3 H
1,99	<u>CH</u> ₂	s		2 H
δ ¹³C [ppm]				
-3,99	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s		
13,29	<u>C</u> H ₃	s		

14,58	$\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
17,47	$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
26,68	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
27,83	a $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
29,38	b $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
38,49	a $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
38,64	b $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
167,43	a $\underline{\text{C}}=\text{N}$	s
169,81	b $\underline{\text{C}}=\text{N}$	s
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]		
- 33,80	a $\underline{\text{N}}$	s
- 37,13	b $\underline{\text{N}}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]		
8,07		

Verbindung 43: 1,4-Di-*tert*-butyl-1-trimethylsilylmethylen-4-*tert*-butyldimethylsilylmethylen-ketazin



Summenformel:	C ₂₁ H ₄₆ N ₂ Si ₂		
Molare Masse:	382,32 g/mol		
Festpunkt:	79°C		
Ausbeute:	80 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	382 g/mol	[M] ⁺	10 %
	367 g/mol	[M-Me] ⁺	15 %
	325 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,01	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
0,09	Si(CH ₃) ₃	s		9 H
0,91	SiC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,16	a C(CH ₃) ₃	s		9H
1,19	b C(CH ₃) ₃	s		9 H
1,98	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	s		2 H
2,19	CH ₂ SiC(CH ₃) ₃	s		2 H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

- 3,92	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	s
0,79	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
15,10	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	s
17,52	$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
19,93	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	s
28,79	a $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
29,80	b $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
38,34	a $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
38,70	b $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
172,59	a $\underline{\text{C}}=\text{N}$	s
172,84	b $\underline{\text{C}}=\text{N}$	s

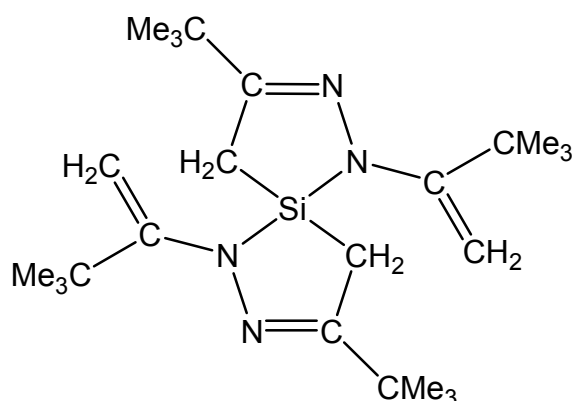
 $\delta^{15}\text{N}$ [ppm]

- 35,32	a $\underline{\text{N}}$	s
- 43,32	b $\underline{\text{N}}$	s

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

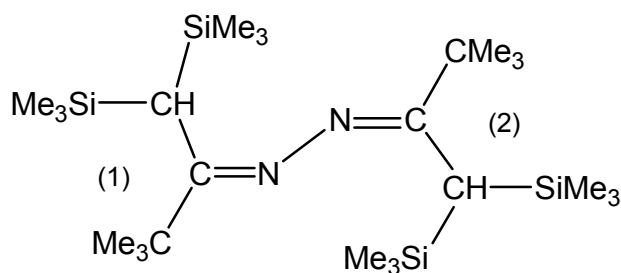
0,93	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	s
8,34	$\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s

Verbindung 45: 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:	C ₂₄ H ₄₄ N ₄ Si
Molare Masse:	416,33 g/mol
Festpunkt:	246°C
Ausbeute:	38 %

Die Verbindung **45** wurde von N. ARMBRUSTER Massen- und NMR-spektroskopisch untersucht^[91]. Die charakteristischen Daten werden durch eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **45** ergänzt.

Verbindung 46: 1,4-Di-tert-butyl-1,4-bis(trimethylsilylmethin)ketazin

Summenformel:	C ₂₄ H ₅₆ N ₂ Si ₄		
Molare Masse:	484,35 g/mol		
Siedepunkt:	89°C / 0,03 mbar		
Festpunkt:	139 °C		
Ausbeute:	75 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	484 g/mol	[M] ⁺	100%

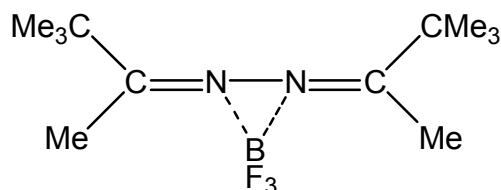
Kernmagnetische Resonanz NMR (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,22	(1) Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		18 H
0,24	(2) Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		18 H
0,39	(1), (2) <u>C</u> H	s		1 H
1,21	(1) C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		9 H
1,36	(2) C(<u>C</u> H ₃) ₃	s		9 H
δ ¹³C [ppm]				
2,7	(1) Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
3,08	(2) Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
24,48	(1) <u>C</u> H	s		

24,66	(2) $\underline{\text{C}}\text{H}$	s
30,1	(1) $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
30,6	(2) $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
39,14	(1) $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
41,13	(2) $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
174,47	(1) $\underline{\text{C}}=\text{N}$	s
182,43	(2) $\underline{\text{C}}=\text{N}$	s

 δ ^{29}Si [ppm]

1,07	(1) $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	s
1,96	(2) $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	s

Verbindung 47: Bis(tert-butylmethyl)ketazin-trifluorboran

Summenformel:	C ₁₂ H ₂₄ BN ₂ F ₃		
Molare Masse:	264,14 g/mol		
Siedepunkt:	61°C / 0,03 mbar		
Festpunkt:	114°C		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	264 g/mol	[M] ⁺	30 %
	196 g/mol	[M-BF ₃] ⁺	80 %

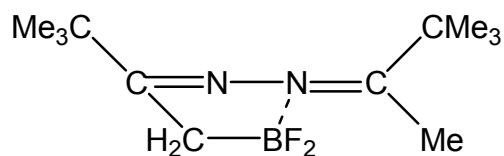
Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,32	C(CH ₃) ₃	s		18 H
2,26	CH ₃	s		6 H
δ ¹¹B [ppm]				
-1,40				
δ ¹³C [ppm]				
15,87	CH ₃	s		
27,05	C(CH ₃) ₃	s		
39,96	CC(CH ₃) ₃	s		
184,27	C=N	s		

$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

11,87

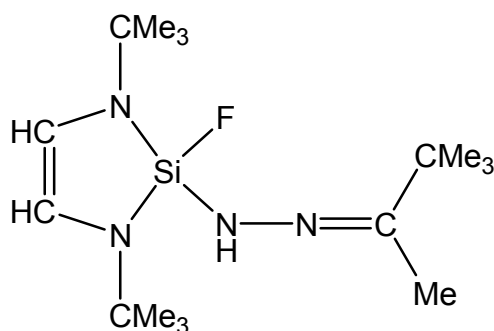
Verbindung 48: 5-*tert*-Butyl-3,3-difluor-2-(1,1-dimethylbutyliden-2)-1,2,3-azaazoniaborata-5-cyclopenten



Summenformel:	C ₁₂ H ₂₃ BN ₂ F ₂
Molare Masse:	244,13 g/mol
Festpunkt:	72°C
Ausbeute:	94 %

Die Verbindung **48** wurde von T. GROH Massen- und NMR-spektroskopisch untersucht^[87]. Die charakteristischen Daten werden durch eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **48** ergänzt.

Verbindung 49: 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(*tert*-butyl-methyl-hydrazono)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten



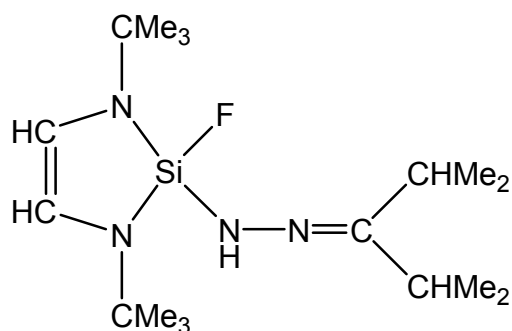
Summenformel:	C ₁₆ H ₃₃ FN ₄ Si		
Molare Masse:	328,23 g/mol		
Festpunkt:	176°C		
Ausbeute:	75 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	328	[M] ⁺ 100%

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C₆D₆):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,01	NCC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,14	N=CCH ₃	d	⁶ J _{HF} = 0,50	3 H
1,32	(NC(CH ₃) ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 0,28	18 H
5,87	HC=CH	d	⁴ J _{HF} = 1,57	2 H
δ ¹³C [ppm]				
28,06	NCC(CH ₃) ₃	s		
29,30	N=CCH ₃	d	⁵ J _{CF} = 3,87	
30,60	(NC(CH ₃) ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,10	
38,20	NCC(CH ₃) ₃	s		
51,27	(NC(CH ₃) ₃) ₂	d	³ J _{CF} = 1,70	

110,70	<u>H</u> C= <u>C</u> H	s	
155,01	<u>C</u> =N	s	
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]			
-270,70	<u>N</u> F	d	${}^2J_{\text{NF}} = -0,485$
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]			
40,95			
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
-50,6	<u>Si</u> F	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 241,73$

Verbindung 50: 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(diisopropyl-hydrazono)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten



Summenformel:	C ₁₇ H ₃₅ FN ₄ Si		
Molare Masse:	342,26 g/mol		
Siedepunkt:	78°C / 0,03 mbar		
Festpunkt:	181°C		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	342 g/mol	[M] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C₆D₆):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,99	CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,00	6 H
1,08	CH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,00	18 H
1,25	NC(CH ₃) ₃	s		3 H
2,50	CH(CH ₃) ₂	sept	³ J _{HH} = 7,00	1 H
2,76	CH(CH ₃) ₂	sept	³ J _{HH} = 7,00	
5,60	NH	s		
5,78	HC=CH	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

18,88	$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 20,45$
22,10	$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	s	
25,50	$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	s	
30,41	$(\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,21$
51,10	$(\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,77$
110,15	$\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$	s	
157,98	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,57$

 $\delta^{15}\text{N}$ [ppm]

-289,94	$\underline{\text{N}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	dd	${}^1J_{\text{NH}} = 4,00$ ${}^3J_{\text{NF}} = 11,65$
-271,70	$\underline{\text{N}}\text{H}$	dd	${}^1J_{\text{NH}} = 75,00$ ${}^2J_{\text{NF}} = 25,00$

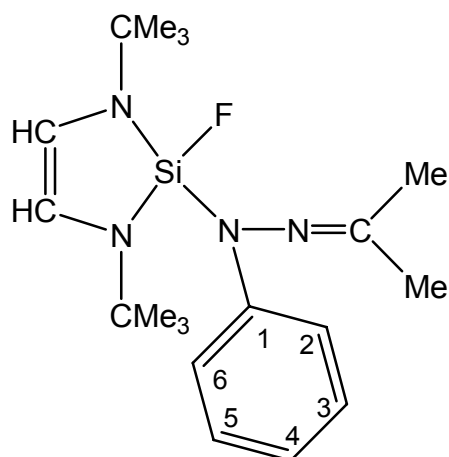
 $\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

39,02

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

-55,05	$\underline{\text{Si}}$	d	$J_{\text{SiF}} = 248,91$
--------	-------------------------	---	---------------------------

Verbindung 51: 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(dimethyl-(phenyl)-hydrazono)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten



Summenformel:	C ₁₉ H ₄ FN ₄ Si		
Molare Masse:	362,23 g/mol		
Festpunkt:	118°C		
Ausbeute:	90 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	362 g/mol	[M] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,19	(NC(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,81	CH ₃	s		3 H
2,16	CH ₃	s		3 H
5,86	HC=CH	d	⁴ J _{HF} = 2,20	2 H
6,49	C2H/ C6H	d	³ J _{HH} = 8,00	2 H
6,78	C4H	t	³ J _{HH} = 7,30	1 H
7,14	C3H/C5H	dd	³ J _{HH} = 7,30 ³ J _{HH} = 8,00	2 H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

18,91	<u>C</u> H ₃	s	
22,32	<u>C</u> H ₃	s	
30,38	(NC(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	d	$^4J_{\text{CF}} = 1,21$
51,11	(N <u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	d	$^3J_{\text{CF}} = 1,79$
110,71	HC= <u>C</u> H	s	
116,81	<u>C</u> 3/ <u>C</u> 5	s	
120,00	<u>C</u> 4	s	
129,81	<u>C</u> 2/ <u>C</u> 6	s	
147,81	<u>C</u> 1	d	$^3J_{\text{CF}} = 0,44$
158,01	<u>C</u> =N	d	$^4J_{\text{CF}} = 1,58$

 $\delta^{15}\text{N}$ [ppm]

-51,80	<u>C</u> N	d	$^3J_{\text{NF}} = 4,53$
-289,05	(N <u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	d	$^2J_{\text{NF}} = 9,70$

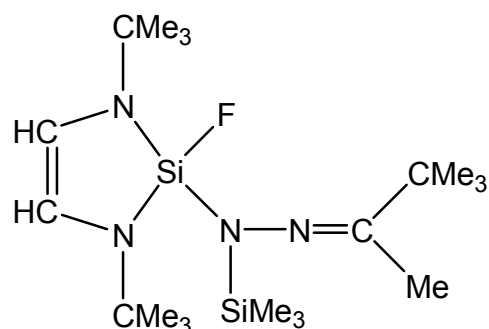
 $\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

42,63

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

- 50,73	<u>S</u> i	d	$J_{\text{SiF}} = 240,00$
---------	------------	---	---------------------------

Verbindung 52: 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(*tert*-butyl-methyl-(trimethylsilyl)-hydrazono)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten



Summenformel:	C ₁₉ H ₄₁ FN ₄ Si ₂		
Molare Masse:	400,29 g/mol		
Siedepunkt:	90°C / 0,03 mbar		
Festpunkt:	202°C		
Ausbeute:	80 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	400 g/mol	[M] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C₆D₆):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,22	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,53	9 H
1,10	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s		9 H
1,33	NC(<u>C</u> H ₃) ₃	s		18 H
1,84	C <u>C</u> H ₃	d	⁶ J _{HF} = 0,61	3 H
5,73	<u>H</u> C=CH	d	⁴ J _{HF} = 3,31	2 H
δ ¹³C [ppm]				
0,19	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 1,21	
19,60	C <u>C</u> H ₃	d	⁵ J _{CF} = 2,47	

28,12	NC(<u>C</u> H ₃) ₃	d	⁵ J _{CF} = 1,54
30,95	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
39,88	C <u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
51,02	(NC(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	d	³ J _{CF} = 1,92
110,78	H <u>C</u> = <u>C</u> H	s	
179,30	<u>C</u> =N	s	

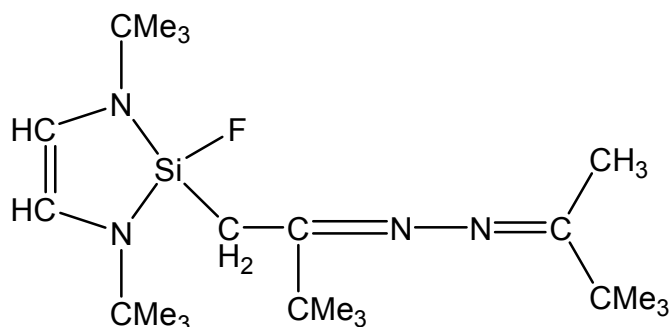
δ ¹⁹F [ppm]

45,36

δ ²⁹Si [ppm]

4,82	<u>Si</u> (CH ₃) ₃	d	³ J _{SiF} = 1,13
-53,51	<u>Si</u> F	d	¹ J _{SiF} = 265,18

Verbindung 53: 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(di-*tert*-butyl-methyl-ketazino)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten



Summenformel:	C ₂₂ H ₄₃ FN ₄ Si		
Molare Masse:	410,32 g/mol		
Siedepunkt:	110°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	80 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	410 g/mol	[M] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,90	CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,07	CH ₃ CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,25	NC(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,33	9 H
1,27	NC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,40	CH ₃	d	⁸ J _{HF} = 0,84	3 H
2,33	CH ₂	d	² J _{HH} = 17,40	1 H
2,87	CH ₂	d	² J _{HH} = 17,40	1 H
5,72	HC=CH	d	⁴ J _{HF} = 0,31	1 H
5,73	HC=CH	d	⁴ J _{HF} = 0,50	1 H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

23,65	$\underline{\text{C}}\text{H}_2$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 1,26$
25,86	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
28,24	$\text{CH}_3\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
30,56	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,10$
30,62	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,98$
33,64	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
43,66	$\text{CH}_3\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^7J_{\text{CF}} = 2,36$
51,42	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,49$
51,71	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,52$
110,67	$\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 6,29$
157,92	$\text{H}_2\text{CC}=\underline{\text{N}}$	s	
159,71	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s	

 $\delta^{15}\text{N}$ [ppm]

-290,97	$\underline{\text{N}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^2J_{\text{NF}} = 7,80$
-290,10	$\underline{\text{N}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^2J_{\text{NF}} = 8,15$

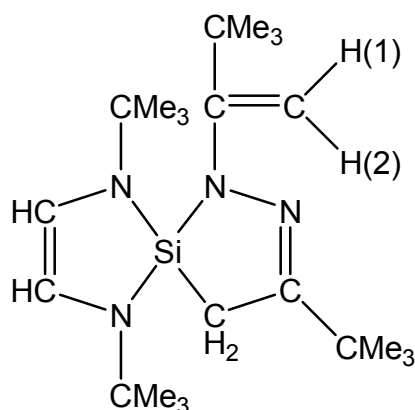
 $\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

39,54

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

- 52,13	$\underline{\text{Si}}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 245,58$
---------	-------------------------	---	-------------------------------

Verbindung 54: 1,4,7-Tri-*tert*-butyl-6-(3,3-dimethylbut-1-en-1-yl)-1,2,4,6,7-tetraaza-5-sila-spiro[4,4]nona-2,7-dien



Summenformel:	C ₂₂ H ₄₂ N ₄ Si		
Molare Masse:	390,30 g/mol		
Festpunkt:	262°C		
Ausbeute:	25 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	390 g/mol	[M] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
1,10	H ₂ C=CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,17	(NC(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,24	N=CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,47	SiCH ₂	s		2 H
3,52	(1) C=CH ₂	d	² J _{HH} = 0,80	1 H
3,98	(2) C=CH ₂	d	² J _{HH} = 0,80	1 H
5,73	HC=CH	s		

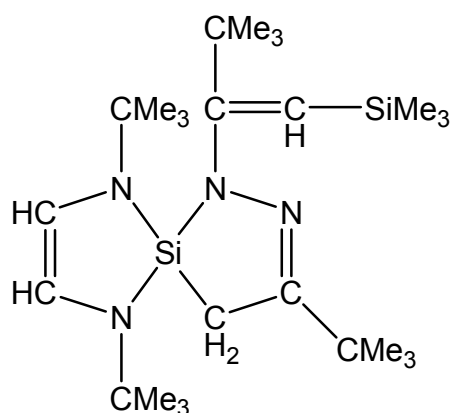
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

16,00	$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
28,52	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
29,59	$\text{N}=\text{C}\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
30,48	$(\text{N}\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$	s
36,44	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}\underline{\text{C}}(\text{C}\text{H}_3)_3$	s
36,64	$\text{N}=\text{C}\underline{\text{C}}(\text{C}\text{H}_3)_3$	s
51,52	$(\text{N}\underline{\text{C}}(\text{C}\text{H}_3)_3)_2$	s
85,36	$\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
110,89	$\text{H}\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\text{H}$	s
154,15	$\text{N}=\underline{\text{C}}\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_3$	s
157,32	$\text{H}_2\text{C}=\underline{\text{C}}\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_3$	s

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

-15,93

Verbindung 55: 1,4,7-Tri-*tert*-butyl-6-(3,3-dimethylbut1-en-1-trimethylsilyl)-
1,2,4,6,7-tetraaza-5-sila-spiro[4,4]nona-2,7-dien



Summenformel:	C ₂₅ H ₅₀ N ₄ Si		
Molare Masse:	462,36 g/mol		
Siedepunkt:	116°C / 0,03 mbar		
Festpunkt:	277°C		
Ausbeute:	90 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z	462 g/mol	[M] ⁺ 100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

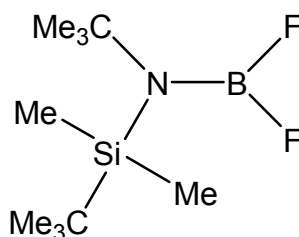
Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,07	Si(CH ₃) ₃	s		9 H
1,10	NCC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,17	(NC(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
1,30	N=CC(CH ₃) ₃	s		9 H
1,46	CH ₂	s		2 H
3,95	CH	s		1 H
5,71	HC=CH	s		2 H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

3,73	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
16,05	$\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
28,50	$\text{NCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
30,31	$\text{N}=\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
30,50	$((\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2)$	s
36,72	$\text{NCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
37,90	$\text{N}=\underline{\text{C}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s
51,53	$\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$	s
96,53	$\underline{\text{C}}\text{H}$	s
111,11	$\underline{\text{C}}=\text{CH}$	s
159,80	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s
164,50	$\text{N}\underline{\text{C}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

- 11,63	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	s
-16,02	$\underline{\text{Si}}$ (endocyclisch)	s

Verbindung 56: *tert*-Butyl-*tert*-butyldimethylsilyl-difluoraminoboran

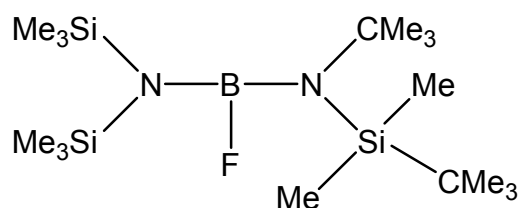
Summenformel:	C ₁₀ H ₂₄ BF ₂ NSi		
Molare Masse:	235,17 g/mol		
Siedepunkt:	73°C / 10 mbar		
Ausbeute:	85 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	235 g/mol	[M] ⁺	25 %
	220 g/mol	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,25	Si(CH ₃) ₂	t	⁵ J _{HF} = 2,13	6 H
0,93	SiC(CH ₃) ₃	t	⁶ J _{HF} = 0,55	12 H
1,33	NC(CH ₃) ₃	t	⁵ J _{HF} = 1,01	9 H
δ ¹¹B [ppm]				
18,68				
δ ¹³C [ppm]				
1,68	Si(CH ₃) ₂	t	⁴ J _{CF} = 4,69	
19,33	SiC(CH ₃) ₃	s		
27,66	SiC(CH ₃) ₃	t	⁵ J _{CF} = 0,80	
33,13	NC(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 2,78	

54,00	$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	s	
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]			
58,12			
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
14,21	<u>Si</u>	t	${}^3J_{\text{SiF}} = 2,38$

Verbindung 57: Bis(trimethylsilyl)amino-*tert*-butyl-(*tert*-butyldimethylsilyl)-amino-fluorboran



Summenformel:	C ₁₆ H ₄₂ BFN ₂ Si ₃		
Molare Masse:	376,27 g/mol		
Siedepunkt:	96°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	80 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	376 g/mol	[M] ⁺	10 %
	361 g/mol	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
--------------	-----------	------------	----------------------	-------------

δ ¹H [ppm]

0,20	(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 0,81	18 H
0,22	Si(CH ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 2,86	6 H
0,95	SiC(CH ₃) ₃	d	⁶ J _{HF} = 1,00	9 H
1,35	NC(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,26	9 H

δ ¹¹B [ppm]

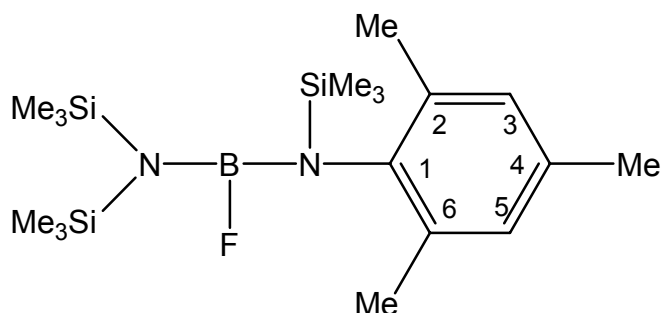
26,30

δ ¹³C [ppm]

2,17	Si(CH ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 7,56
3,69	(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,48

19,61	$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
28,96	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	$^5J_{\text{CF}} = 2,32$
34,04	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	$^4J_{\text{CF}} = 1,30$
52,51	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	$^3J_{\text{CF}} = 2,15$
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]			
108,75			
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
2,57	$(\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3)_2$	d	$^3J_{\text{SiF}} = 4,99$
8,95	$\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	d	$^3J_{\text{SiF}} = 3,79$

Verbindung 58: Bis(trimethylsilyl)amino-(trimethylsilyl-2,4,6-trimethylphenyl)amino-fluorboran



Summenformel:	C ₁₈ H ₃₈ BFN ₂ Si ₃		
Molare Masse:	396,24 g/mol		
Siedepunkt:	102°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	95 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	396 g/mol	[M] ⁺	70 %
	381 g/mol	[M-Me] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
- 0,02	N[Si(CH ₃) ₃] ₂	d	⁵ J _{HF} = 0,74	18 H
0,09	Si(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,97	9 H
2,22	C2/C4/C6-CH ₃	s		9 H
6,80	C3H/C5H	s		2 H
δ ¹¹B [ppm]				
24,80				

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]

1,71	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 3,79$
3,36	$\text{N}(\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)_2$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,46$
20,57	$\text{C}2/\text{C}6-\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s	
20,67	$\text{C}4-\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s	
129,16	$\underline{\text{C}}3/\underline{\text{C}}5$	s	
133,84	$\underline{\text{C}}2/\underline{\text{C}}6$	s	
135,46	$\underline{\text{C}}4$	s	
139,59	$\underline{\text{C}}1$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 8,09$

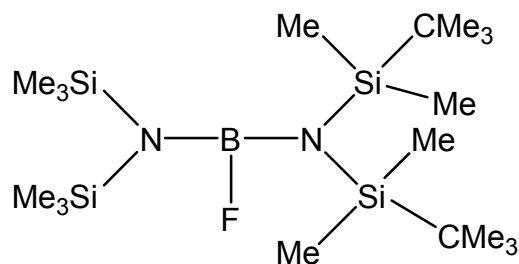
 $\delta^{19}\text{F}$ [ppm]

80,97

 $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]

3,02	$(\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3)_2$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 6,12$
10,43	$\underline{\text{S}}\text{iC}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 7,53$

Verbindung 59: Bis(trimethylsilyl)amino-bis(tert-butyl dimethylsilyl)amino-fluorboran

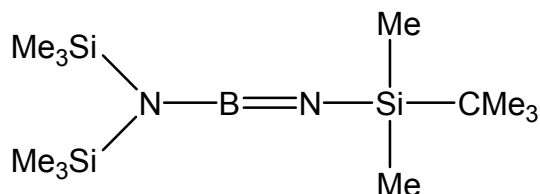


Summenformel:	C ₁₈ H ₄₈ BFN ₂ Si ₄		
Molare Masse:	434,30 g/mol		
Siedepunkt:	52°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	50 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	419 g/mol	[M-Me] ⁺	10 %
	377 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,20	(Si(CH ₃) ₂) ₂	d	⁵ J _{HF} = 0,84	12 H
0,25	(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 1,26	18 H
0,93	(SiC(CH ₃) ₃) ₂	d	⁶ J _{HF} = 0,50	18 H
δ ¹¹B [ppm]				
26,95				
δ ¹³C [ppm]				
0,17	(Si(CH ₃) ₂) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1,90	
4,45	(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 2,77	

20,71	(Si <u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	s	
28,19	(SiC(<u>CH</u>) ₃) ₂	d	⁵ J _{CF} = 1,35
δ ¹⁹F [ppm]			
115,15			
δ ²⁹Si [ppm]			
5,26	(<u>Si</u> C(CH ₃) ₃) ₂	d	³ J _{SiF} = 10,34
7,55	(<u>Si</u> (CH ₃) ₃) ₂	d	³ J _{SiF} = 2,28

Verbindung 60: Bis(trimethylsilyl)amino-*tert*-butyldimethylsilylimino-boren

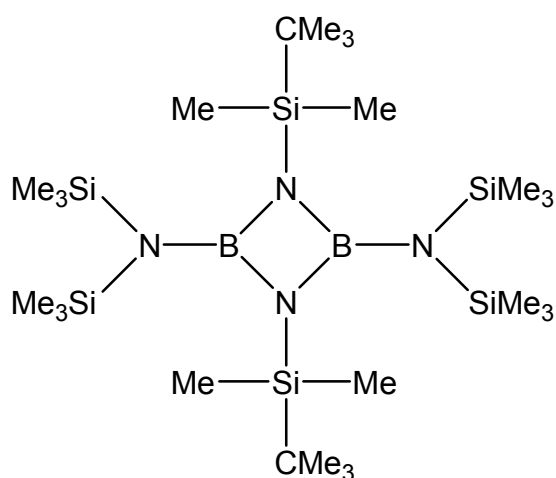
Summenformel:	C ₁₂ H ₃₃ BN ₂ Si ₃		
Molare Masse:	300,47 g/mol		
Siedepunkt:	83°C / 0,03 mbar		
Ausbeute:	30 %		
Massenspektrum:	(E.I.) m/z		
	300 g/mol	[M] ⁺	5 %
	285 g/mol	[M-Me] ⁺	30
	243 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	100 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
- 0,04	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
0,23	(Si(CH ₃) ₃) ₂	s		18 H
0,86	SiC(CH ₃) ₃	d	⁶ J _{HF} = 0,50	18 H
δ ¹¹B [ppm]				
16,53				
δ ¹³C [ppm]				
- 2,23	Si(CH ₃) ₂	s		
2,14	(Si(CH ₃) ₃) ₂	s		
18,23	SiC(CH ₃) ₃	s		

26,21	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]		
- 4,95	$\underline{\text{Si}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s
8,86	$(\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3)_2$	s

Verbindung 61: 1,3-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-2,4-bis(bis(trimethylsilyl)amino)-1,3-diaza-2,4-diboracyclobutan



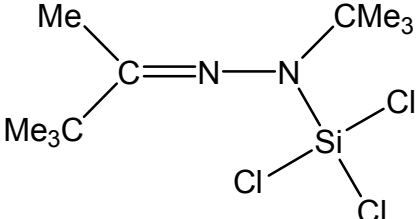
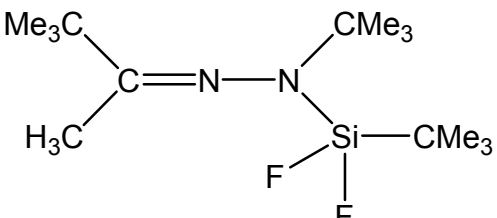
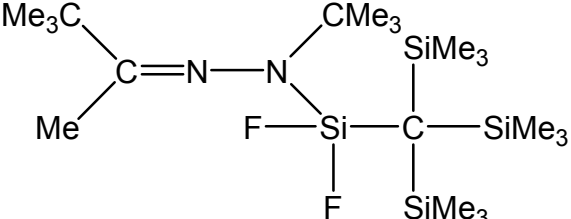
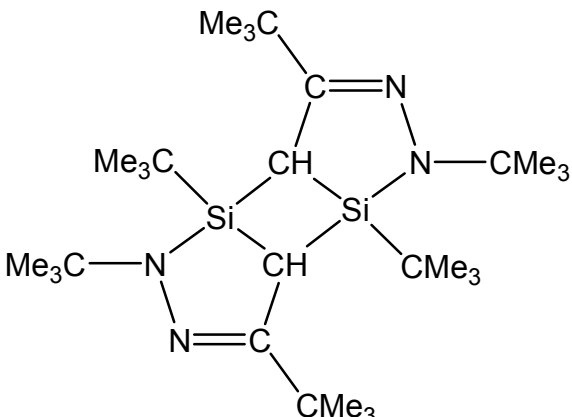
Summenformel:	C ₂₄ H ₆₆ B ₂ N ₄ Si ₆		
Molare Masse:	600,41 g/mol		
Siedepunkt:	83°C / 0,03 mbar		
Festpunkt:	193°C		
Ausbeute:	30 %		
Massenspektrum: (E.I.) m/z	600 g/mol	[M] ⁺	1 %
	585 g/mol	[M-Me] ⁺	2 %
	543 g/mol	[M-CMe ₃] ⁺	5 %
	485 g/mol	[M-SiMe ₂ CMe ₃] ⁺	20 %
	370 g/mol	[M-230] ⁺	100 %

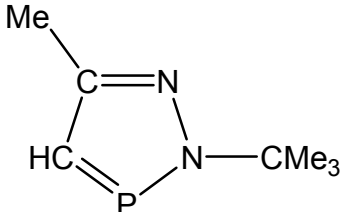
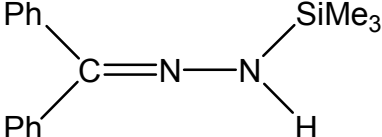
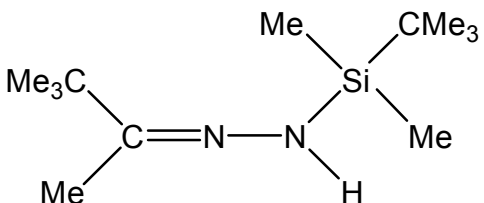
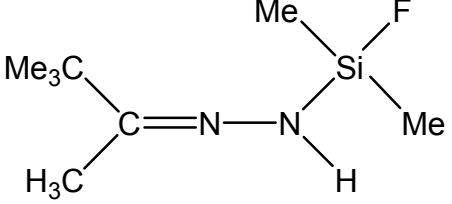
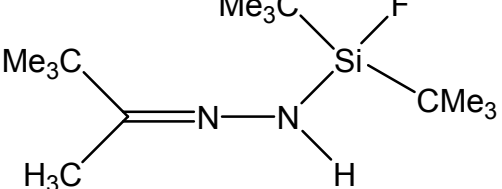
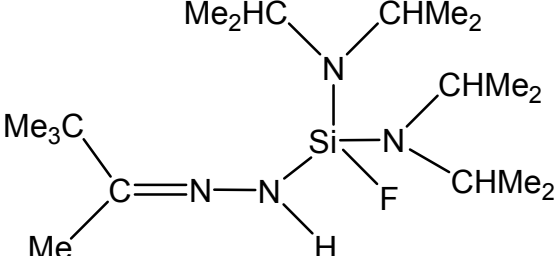
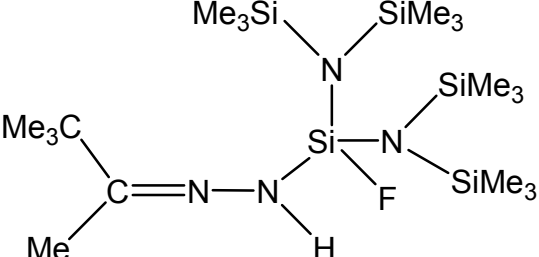
Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl₃):

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
δ ¹H [ppm]				
0,32	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s		12 H
0,37	(Si(CH ₃) ₃) ₄	s		36 H

1,07	(SiC(CH ₃) ₃) ₂	s	18 H
δ ¹¹B [ppm]			
36,38			
δ ¹³C [ppm]			
- 0,26	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s	
4,51	(Si(CH ₃) ₃) ₄	s	
19,39	(SiC(CH ₃) ₃) ₂	s	
28,18	(SiC(CH ₃) ₃) ₂	s	
δ ²⁹Si [ppm]			
0,19	(SiC(CH ₃) ₃) ₂	s	
- 0,64	(Si(CH ₃) ₃) ₄	s	

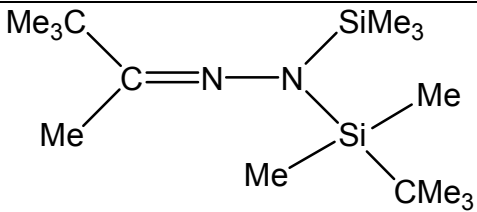
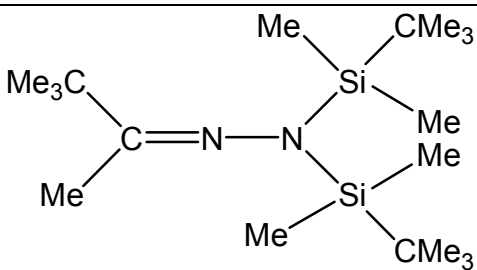
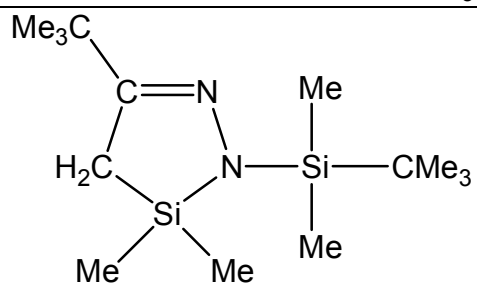
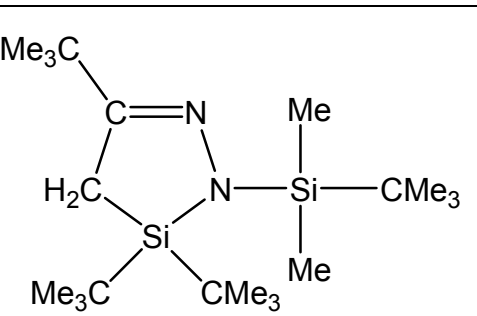
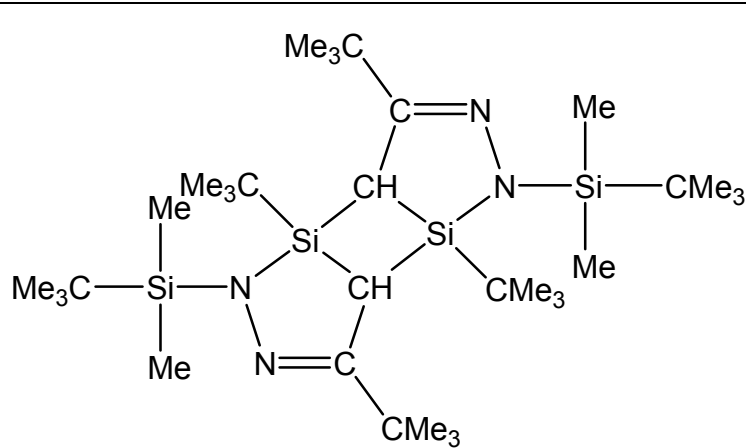
7.2 Verzeichnis der neuen Verbindungen

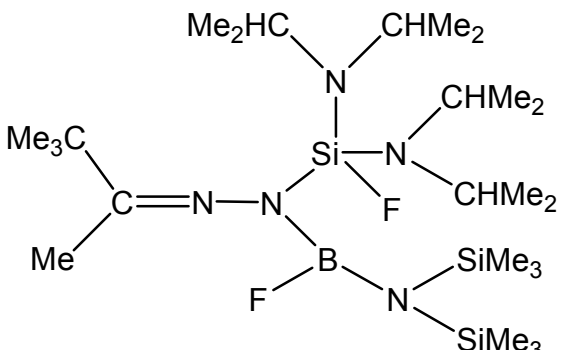
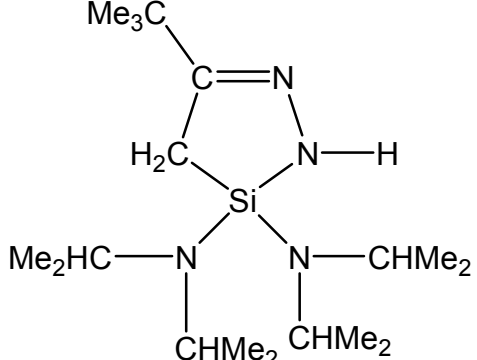
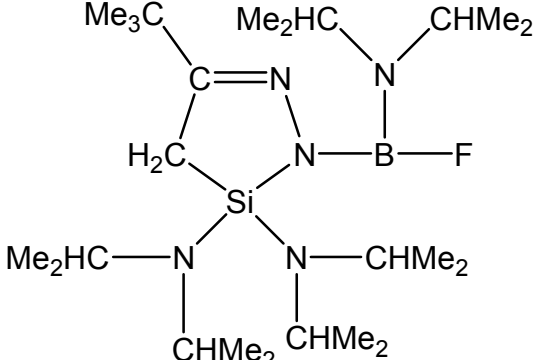
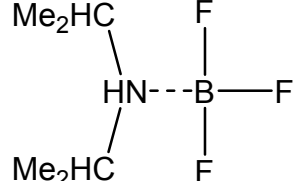
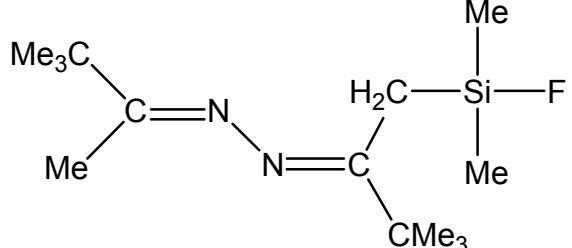
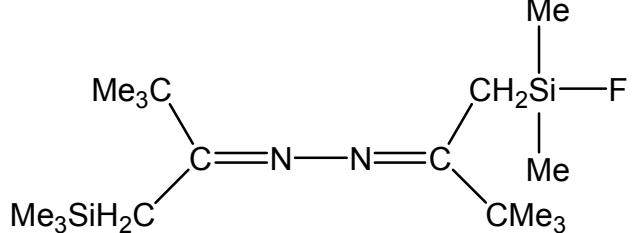
Nr.	Verbindung	Kristallograph, Arbeitskreis, Kristallstrukturkennung
1a	$C_{48}H_{108}Li_8N_{18}$	H. Ott, AK Stalke HOTTS050
2	$C_{26}H_{38}Li_2N_4O_2$	H. Ott, AK Stalke HOTTS062
3	$C_{13}H_{27}LiN_2OSi$	H. Ott, AK Stalke HOTTS058
4		
5		
6		C. Schulzke, AK Schulzke G700
7		C. Schulzke, AK Schulzke G6020

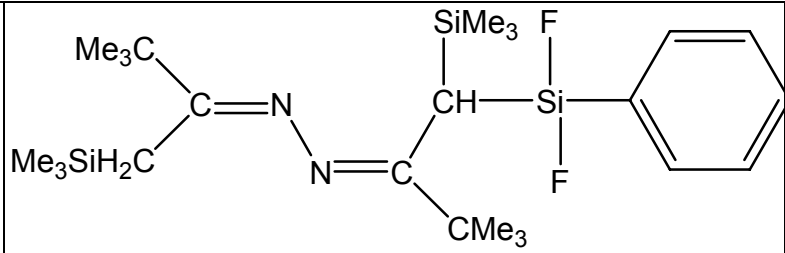
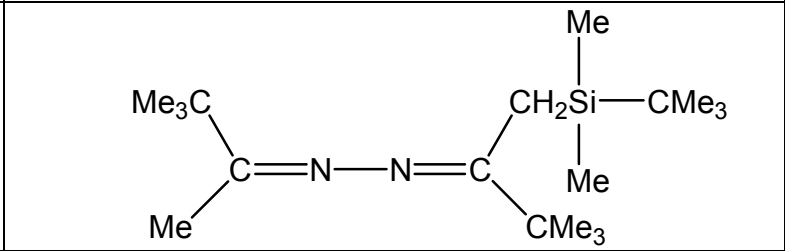
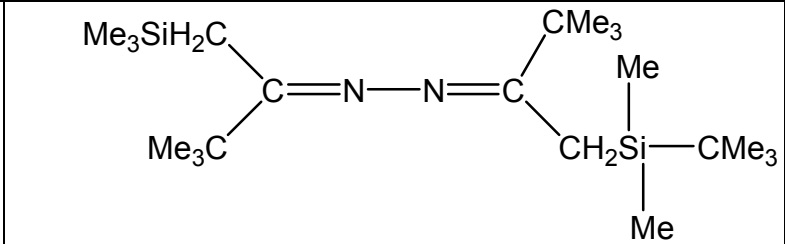
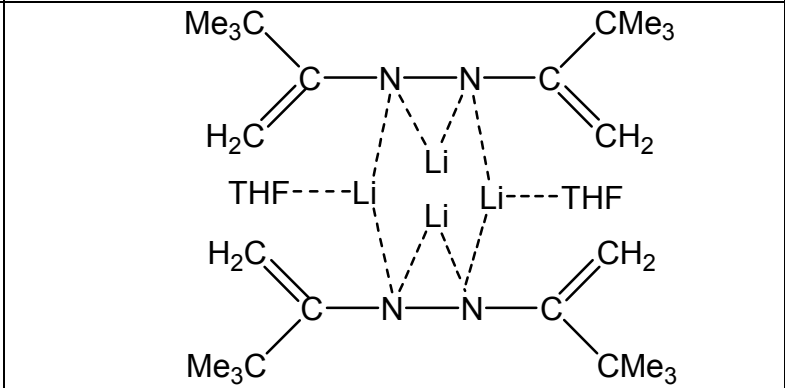
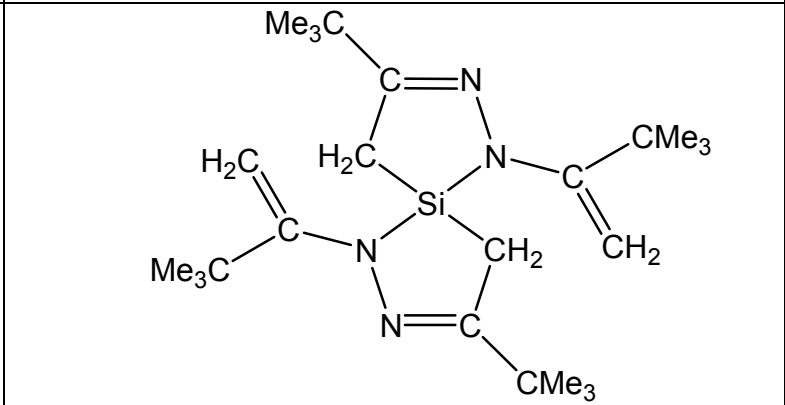
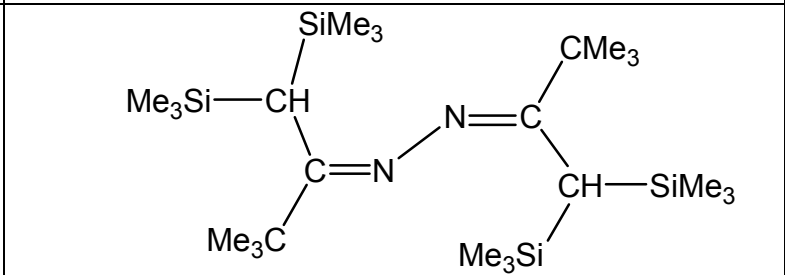
8		
9	$C_{112}H_{242}Li_{18}N_{28}O_{10}Si_2$	H. Ott, AK Stalke HOTTS066
10	$C_{32}H_{76}Li_4N_8O_4Si_4$	H. Ott, AK Stalke HOTTS065
11		H. Ott, AK Stalke HOTTS055
12		
13		
14		H. Ott, AK Stalke HOTTS061
15		
16		

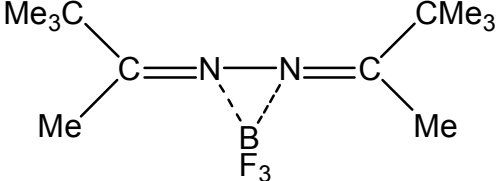
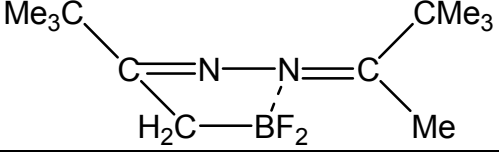
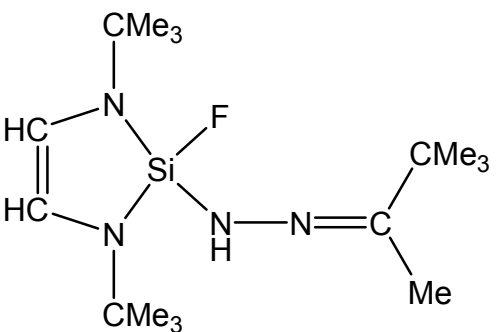
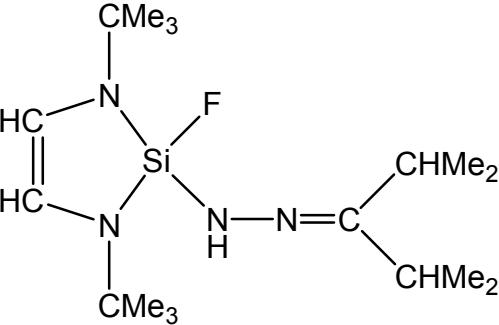
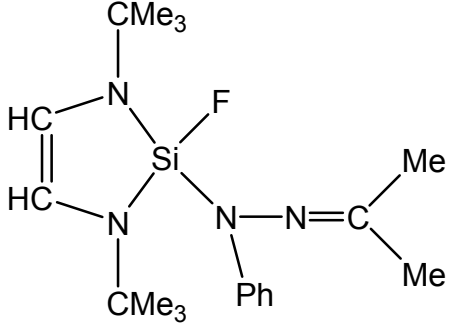
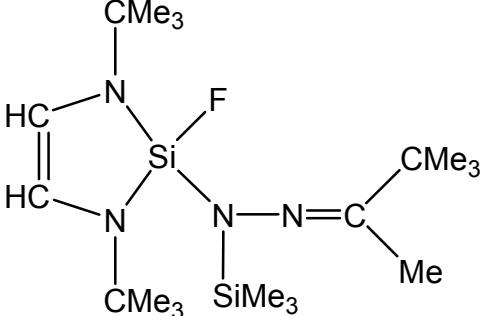
17		
18		
19		
20		H. Ott, AK Stalke HOTTS054
21		H. Ott, AK Stalke HOTTS067
22		

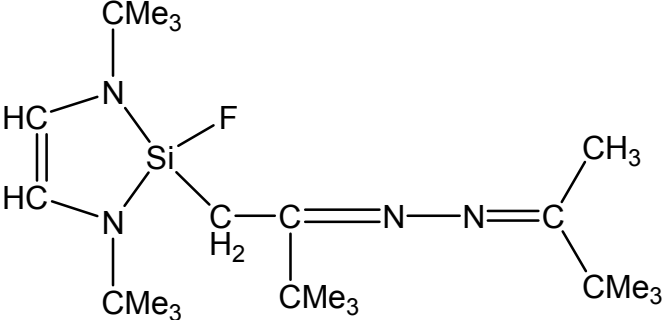
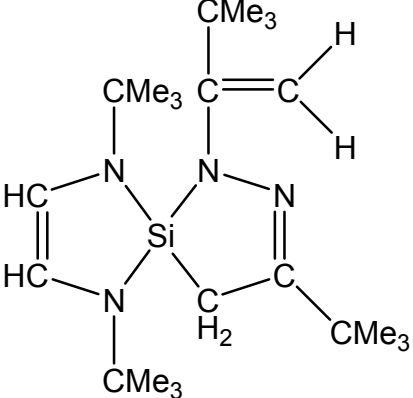
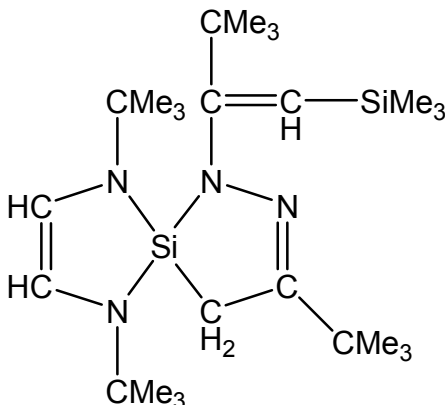
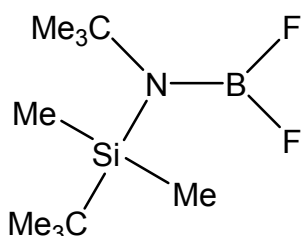
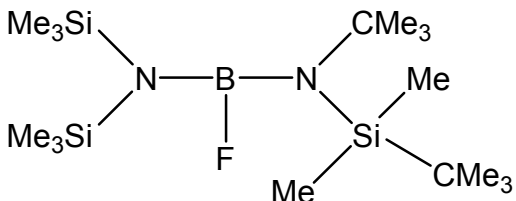
23		
24		
25		H. Ott, AK Stalke HOTTS064
26		
27		
28		
29		

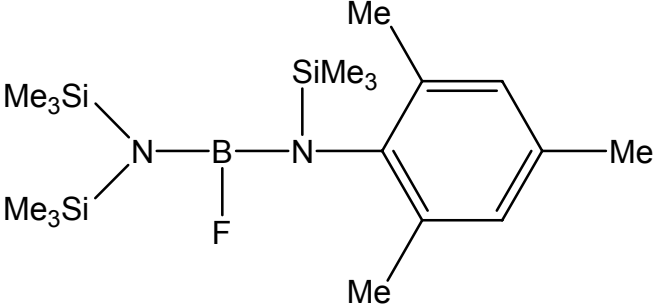
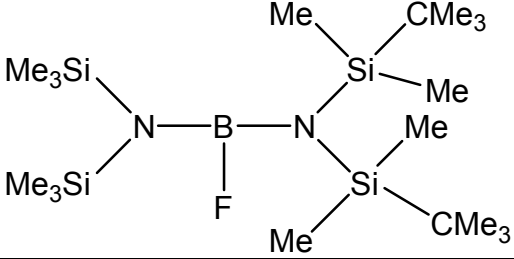
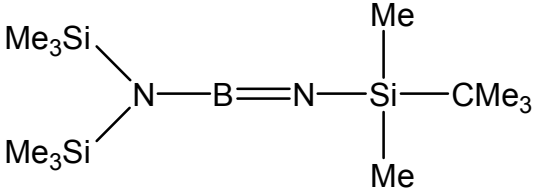
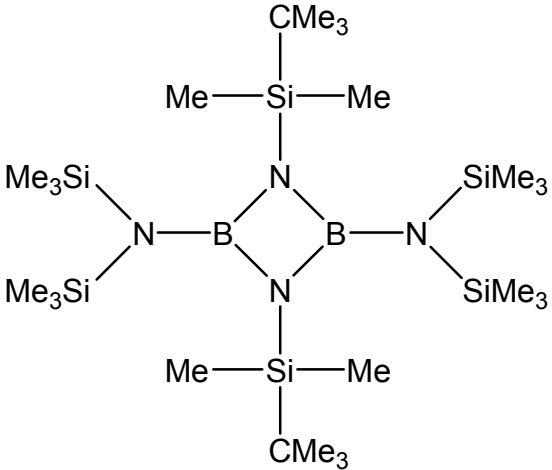
30		
31		
32		
33		
34		C. Schulzke, AK Schulzke G350

35		
36		H. Ott, AK Stalke HOTTS063
37		H. Ott, AK Stalke HOTTS068
38		H. Ott, AK Stalke HOTTS069
39		
40		

41		
42		
43		A. Ringe, AK Magull 8010
44		H. Ott, AK Stalke HOTTS034
45		H. Ott, AK Stalke HOTTS051
46		A. Ringe, AK Magull 04

47		A. Ringe, AK Magull 17
48		A. Ringe, AK Magull 18
49		A. Ringe, AK Magull 10
50		D. Stern, AK Stalke DSTES013
51		D. Stern, AK Stalke DSTES030
52		D. Stern, AK Stalke DSTES031

53		
54		A. Ringe, AK Magull 15
55		A.Thorn, AK Sheldrick ATX012
56		
57		

58		
59		
60		
61		D. Stern, AK Stalke DSTES015

8 ANHANG

8.1 Publikationen

- N. Armbruster, M. Görth, U. Klingebiel, S. Schmatz, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 197.
- M. Görth, C. Matthes, H. Ott, D. Stalke, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.
- M. Görth, A. Fischer, D. Stern, A. Ringe, A. Thorn, U. Klingebiel, D. Stalke, J. Magull, in Vorbereitung.
- C. Matthes, M. Görth, U. Klingebiel, A. Ringe, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.

8.2 Poster-Präsentationen

- M. Görth, N. Armbruster, U. Klingebiel, S. Schmatz: **Isomeric Lithium-ketazides and Silylketazines-Rings, Imin-Enamine Tautomerism**, 11th International Symposium on Inorganic Ring Systems: IRIS XI, 30.07. - 04.08.2006, Oulu, Finland.
- M. Görth, N. Armbruster, U. Klingebiel, H. Ott: **Acyclic and Cyclic Silylketazines – Imine-Enamine Tautomerism**, 4th European Silicon Days, 09.09. - 11.09.2007, Bath, England.
- M. Görth, N. Armbruster, U. Klingebiel, H. Ott: **Acyclic and Cyclic Silylketazines – Imine-Enamine Tautomerism**, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2007, 16.09. - 19.09.2007, Universität Ulm, Ulm, Deutschland.
- M. Görth, A. Hofmeister, U. Klingebiel, C. Matthes, H. Ott: **Acyclic and Cyclic Silylhydrazones and -ketazines: Lithium salts, Isomerisations and Reactions**, 15. International Symposium on Organosilicon Chemistry: ISOS XV, 01.06. - 06.06.2008, Jeju, Südkorea.
- M. Görth, U. Klingebiel, H. Ott: **Hydrazones and Ketazines: Lithium and Boron Coordination**, ICC38 - 38th International Conference on Coordination Chemistry, 20.07. - 25.07.2008, Jerusalem, Israel.

8.3 Vorträge

- M. Görth, U. Klingebiel, H. Ott: **Von Lithiumhydrazoniden zu 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentenen**, 2. Göttinger Chemieforum, 04.07.2008, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, Deutschland.

8.4 Lebenslauf

Persönliche Daten

- Name: Martin Görth
- Geburtsdatum: 26.10.1981
- Geburtsort: Duderstadt
- Staatsangehörigkeit: Deutsch

Studium

10/2001 – 09/2006	Studium für das Lehramt an Gymnasien mit der Fächerkombination Chemie / Werte und Normen an der Georg-August-Universität zu Göttingen
10/2006 – 12/2006	Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien
01/2007 – 01/2009	Promotionsstudiengang Chemie an der Georg-August-Universität zu Göttingen

Praktische Tätigkeiten

15.06.2007 – 31.01.2009	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie
-------------------------	--

Schulbildung

1988 - 1992	Grundschule Nesselröden
1992 - 1994	Orientierungsstufe St. Ursula in Duderstadt
1994 - 2001	Besuch des Eichsfeld-Gymnasiums in Duderstadt
19. Juni 2001	Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife

Göttingen, 11. Dezember 2008

Martin Görth

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Organische Stickstoffverbindungen mit einer C, N-Doppelbindung. Teil 1. Bd. E14b. S. 434. Stuttgart · New York: 1990. Georg Thieme Verlag.
- [2] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 2841.
- [3] B.V. Ioffe, V.S. Stopskii, Z.I. Sergeeva, *Zh. Org. Khim.* **1968**, 4, 986.
- [4] B.V. Ioffe, V.S. Stopskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1968**, 175, 2624.
- [5] B.V. Ioffe, V.S. Stopskii, *Zh. Org. Khim.* **1968**, 4, 1312.
- [6] E.J. Corey, D. Enders, *Tetrahedron* **1976**, 37, 569.
- [7] A. G. Asuero, *Microchem. J.* **1979**, 24, 217.
- [8] M. Lever, *Anal. Chim. Acta.* **1973**, 65, 311.
- [9] B. Cappello, V. Boido, F. Sparatore, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.* **1977**, 53, 801.
- [10] H.R. Mauer, R. Maschler, R. Braun, W. Dittmar, *J. Cancer Res. Clin. Oncol Berlin*, **1979**, 95, 129.
- [11] G. Sosnovsky, U.N. Rao Maheswara, *Cancer Lett. (Shannon. Irel.)*, **1985**, 29, 305.
- [12] A. Andeani, D. Bonazzi, M. Rambaldi, G. Mungiovino, *Boll. Chim. Farm.* **1979**, 118, 18.
- [13] A.M. Badawi, N.A. Shama, T.M. Abdel-Rahman, *Orient. J. Chem.* **1985**, 1, 1.
- [14] L. Cecchi, F. Malani, G. Palazzino, G. Flacchioni, *Farmaco Ed. Sci.* **1984**, 39, 953.
- [15] J. Leguero, R. Jacquier, G. Tarrago, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 2981.
- [16] A. Dondoni, G. Rossini, G. Mossa, L. Cagliotti, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1404.
- [17] B.V. Ioffe, V.S. Stopskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1967**, 175, 1064.
- [18] B.V. Ioffe, V.S. Stopskii, Z.I. Sergeeva, *Ref. Zh. Khim.* **1968**, 17, 79.
- [19] B.V. Ioffe, V.S. Stopskii, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1333.
- [20] C. Alberti, C. Tironi, *Farmaco ed. Sci.* **1967**, 22, 58.
- [21] N.B. Vinogradova, N.V. Hromov-Borisov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1969**, 1968, 685.
- [22] B. Robinson, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 227.
- [23] B.J. Aylett, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 325.
- [24] U. Wannagat, W. Liehr, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 783.
- [25] U. Wannagat, W. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 297, 129.
- [26] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 574.
- [27] U. Wannagat, *Adv. of Inorg. Radiochem.* **1964**, 6, 225.
- [28] K. Bode, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 40, 1.
- [29] C. Drost, U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, **1993** 126, 1413.

- [30] S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*(11), 1689. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1625.
- [31] S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, *Organometallics* **1994**, *13*, 3985.
- [32] K. Bode, U. Klingebiel, H. Witte-Abel, M.W. Gluth, M. Noltemeyer, R. Herbst-Irmer, M. Schäfer, W. Shomaly in *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1996**, *108* (1-4), 121.
- [33] U. Klingebiel, S. Schmatz, E. Gellermann, C. Drost, M. Noltemeyer, *Monatshefte für Chemie* **2001**, *132*, 1105.
- [34] J.R. Dilworth, I.A. Latham, G.J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *22*, 1368.
- [35] R.E. Bailey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5369.
- [36] R. West, M. Ishikawa, R.E. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4648.
- [37] R. West, M. Ishikawa, R.E. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4068.
- [38] R. West, M. Ishikawa, R.E. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4981.
- [39] R. West, M. Ishikawa, R.E. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4072.
- [40] R. West, B. Bichlmeir, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1649.
- [41] M.J.S. Dewar, W.B. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1562.
- [42] J.R. Fletcher, J.O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 687.
- [43] J.O. Scherer, U. Bultjer, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 364. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*(5), 343.
- [44] H. Kessler, *Angew. Chem.*, **1970**, *52*, 237. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*(3), 219.
- [45] N.W. Mitzel, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 345.
- [46] M. Veith, H. Bäringhausen, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 1806.
- [47] N. Wiberg, W.Ch. Joo, W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 661. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*(8), 640.
- [48] N. Wiberg, M. Veith, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3176.
- [49] K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 500.
- [50] C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 307.
- [51] K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1247.
- [52] K. Bode, C. Drost, C. Jäger, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, J. Zdirad Zak, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 285.
- [53] U. Klingebiel, P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, *4*, 457.
- [54] U. Klingebiel, P. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 409.
- [55] U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, *11*, 1898.

-
- [56] K. Knipping, C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1215.
- [57] U. Klingebiel, K. Knipping, Henning Witte-Abel, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 1049.
- [58] H. Witte-Abel, C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 341.
- [59] E. Gellermann, U. Klingebiel, M. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1131.
- [60] U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 482, 65.
- [61] M. Hesse, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 501, 57.
- [62] W. Clegg, U. Klingebiel, G.M. Sheldrick, P. Werner, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 391. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 384.
- [63] W. Clegg, O. Graalman, M. Haase, U. Klingebiel, G.M. Sheldrick, P. Werner, G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 282.
- [64] W. Clegg, *Acta Cryst.* **1983**, 39c, 1106.
- [65] W. Clegg, U. Klingebiel, S. Pohlmann, G.M. Sheldrick, P. Werner, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 390. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 20, 383.
- [66] O. Graalman, M. Hesse, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G.M. Sheldrick, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 874.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] T. Curtius, R. Jay, *J. pr.* **1889**, 39, 27.
- [70] E.B. Agracheva, T.I. Yakovenko, V.F. Gachkovskii, *Zh. Org. Khim.* **1967**, 3, 1110.
- [71] Y. P. Kitaev, L.E. Nivorozhkin, S.A. Flegontov, O.A. Raevski, Z.S. Titova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1968**, 178, 1328.
- [72] E. Jeney, T. Zsolnai, *Zentralbl. Bakteriол. Parasitenkd. Infektionskr. Hyg. Abt. 1: Orig.*, **1957** 167, 55.
- [73] H.A. Offe, W. Siefken, G. Domagk, *Z. Naturforsch.* **1956**, 7, 446.
- [74] J. Bernstein, H.L. Yale, K. Losee, M. Holsing, J. Martinis, W.A. Lotl, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 906.
- [75] A. Tomesamyi, E. Medvedczky, T. Erdos, *Acta Physiol. Acad. Sci. Hung.* **1958**, 14, 213.
- [76] T. Kametami, K. Fukumoto, Y. Srтч, T. Teshigawara, O. Umezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1960** 33, 1678.
- [77] G.N. Pershin, V.V. Nesvadba, N.V. Smirnova, *Farmakol. U. Toksikol.*, **1965** 28, 298.
- [78] M. Turat, H. Kallmann, F.H. Brown, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 1321.

-
- [79] M.C.B. Hotz, A.H. Spong, *Chem. Ind.* **1960**, 392.
- [80] E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1946**, 172.
- [81] F. Armbruster, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 225.
- [82] N. Armbruster, M. Görth, U. Klingebiel, S. Schmatz, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 197.
- [83] E. Arnal, J. Elguero, R. Jacquier, C. Marzin, J. Wylde, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 877.
- [84] K. Appenroth, M. Reichenbaecher, R. Paetzold, *Tetrahedron* **1981**, 37, 569.
- [85] D.S. Malament, J.M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4586.
- [86] F.E. Henoch, K.G. Hampton, C.R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 676.
- [87] T. Groh, G. Elter, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Meller, *Organometallics* **2000**, 19, 2477.
- [88] T. Groh, G. Elter, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Meller, *Main Group Metal Chemistry* **2000**, 23, No. 11, 709.
- [89] N. Armbruster, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 1123.
- [90] N. Armbruster, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1097.
- [91] F. Armbruster, N. Armbruster, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, S. Schmatz, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 1261.
- [92] A.G. Brook, S.C. Nyberg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, R. Krishna, M.R. Kallury, Y.C. Poon, Y.M. Chang, W. Nong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982** 104, 5667.
- [93] A.G. Brook, M.A. Brook in *Advances in Organometallic Chemistry – Multiply Bonded Main Group Metals and Metalloids*, Vol. 39 (Eds.: F.G.A. Stone, R. West), Academic Press, San Diego **1996**, 71.
- [94] T. Müller, W. Ziche, N. Auner in *The chemistry of organic silicon compounds*, Vol. 2 (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons Ltd. **1998**, chapter 16, 857.
- [95] N. Wiberg, G. Wagner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1027.
- [96] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 381.
- [97] N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1058, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1053.
- [98] N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 591.
- [99] I. Hemme, U. Klingebiel, in *Advances in Organometallic Chemistry – Multiply Bonded Main Group Metals and Metalloids*, Vol. 39 (Eds.: F.G.A. Stone, R. West), Academic Press, San Diego **1996**, 159.
- [100] R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, C17.
- [101] M. Hesse, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 638, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 649.

-
- [102] D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1237.
- [103] D. Grosskopf, L. Marcus, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1994**, *97*, 113.
- [104] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Schäfer, R. Boese, *Organometallics* **1998**, *17*, 947.
- [105] M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 217.
- [106] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123.
- [107] H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, Ch. Narula, A. Konstantinov, *Pure & Appl. Chem.* **1983**, *55*, 453.
- [108] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399.
- [109] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 313.
- [110] H. Ott, C. Matthes, S. Schmatz, U. Klingebiel, D. Stalke, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 1023.
- [111] A. Berndt, H. Klusik, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895.
- [112] J. Henkelmann, G. Maier, H.P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1061, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1065.
- [113] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 424.
- [114] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069.
- [115] M. Haase, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 335.
- [116] M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1117.
- [117] H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664.
- [118] W. Luthin, G. Elter, A. Heine, D. Stalke, G.M. Sheldrick, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 147.
- [119] W. Luthin, J.-G. Stratmann, G. Elter, A. Meller, A. Heine, H. Gornitzka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1995.
- [120] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry*, (Eds.: M. Regitz, O.J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, Kap. 6, 267.
- [121] N. Sievert, A. Fischer, U. Klingebiel, A. Pal, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1223.
- [122] R. West, M. Denk, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785.
- [123] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A.V. Belyakov, H.P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
- [124] M. Denk, R.K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 33.
- [125] M. Görth, H. Ott, D. Stalke, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.

-
- [126] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **2007**, 102. Auflage, 2006.
- [127] G. Märkl, P. Hofmeister, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 863.
- [128] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry*, (Eds.: M. Regitz, O.J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, Kap. 6, 267.
- [129] C. Drost, *Dissertation* **1992**, Göttingen.
- [130] U. Schneider, *Staatsexamensarbeit* **1986**, Göttingen.
- [131] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [132] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [133] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 78.
- [134] M.J. Frisch, et al., *Gaussian 03, Revision B.04.*, **2004**, Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- [135] C. Matthes, M. Görth, U. Klingebiel, A. Ringe, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [136] M. Görth, A. Fischer, D. Stern, A. Ringe, A. Thorn, U. Klingebiel, D. Stalke, J. Magull, in Vorbereitung.
- [137] N. Sievert, A. Fischer, U. Klingebiel, A. Pal, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1223.
- [138] S. Walter, U. Klingebiel, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 481.
- [139] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Schäfer, R. Boese, *Organometallics* **1998**, *17*, 947.
- [140] C.R. Russ, A.G. MacDermid, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 500; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 509.
- [141] P. Geymayer, E.G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 499.
- [142] H. Hess, *Acta. Cryst.* **1969**, *B25*, 2342.
- [143] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*, 171.
- [144] T. Kottke, R.J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, **1996**, *29*, 465.
- [145] H. Hope, *Acta Crystallogr.*, **1988**, *B44*, 22.
- [146] Bruker APEX v2.1-0, Bruker AXS INST. Inc., Madison (WI, USA), **2005**.
- [147] SAINT v7.34A in Bruker APEX v2.1-0, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2005**.
- [148] G.M. Sheldrick, SADABS 2004/1, Göttingen, **2004**.
- [149] X-Area, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2002**.
- [150] X-RED32, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2002**.
- [151] Bruker PROTEUM v1.40, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2002**.
- [152] G.M. Sheldrick, XREP in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.
- [153] G.M. Sheldrick, SHELXS in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.

-
- [154] G.M. Sheldrick, SHELXL in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.
- [155] XSHELL v4.01 in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.