

Silylhydrazine und -hydrazone
- Insertionsreaktionen und Isomerisierung -

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

vorgelegt von
Eike Gellermann
aus Sande

Göttingen 1999

D7

Referent:

Prof. Dr. U. Klingebiel

Korreferent:

Prof. Dr. A. Meller

Tag der mündlichen Prüfung:

26. Januar 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1997 bis November 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel danke ich besonders für die Stellung des interessanten Themas dieser Arbeit und die allzeit gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. A. Meller danke ich für das Übernehmen des Korreferats.

Der Otto Vahlbruch-Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
1.1 Silylhydrazine	1
1.1.1 Mono(silyl)hydrazine	2
1.1.2 Bis(silyl)hydrazine	2
1.1.3 Tris(silyl)hydrazine	2
1.1.4 Tetrakis(silyl)hydrazine	3
1.2 Lithiumderivate von Silylhydrazinen	4
1.3 Bis(hydrazino)silane	5
1.4 Isomerisierung und Silylgruppenwanderung	5
1.5 Silylhydrazin-Ringsysteme	6
1.6 Silylgruppen-Insertion	7
1.7 Silylhydrazone und 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene	8
1.8 Pyrazolone	9
1.9 Problemstellung	11
2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	12
2.1 Mono(silyl)hydrazine	12
2.2 Bis(silyl)hydrazine	14
2.2.1 Symmetrische Bis(silyl)hydrazine	14
2.2.2 Asymmetrische Bis(silyl)hydrazine	16
2.3 Lithiumderivate von Silylhydrazinen	18
2.3.1 Monolithiumderivate	18
2.3.2 Dilithiumderivate	19
2.4 Tris(silyl)hydrazine	27
2.5 Tetrakis(silyl)hydrazin	28

2.6 Bis(hydrazino)silan	29
2.7 Isomerisierung von cyclischen Silylhydrazinen	30
2.8 Silylgruppen-Insertionen in die N-N-Bindung	36
2.9 Quantenchemische Berechnungen der Si-Insertion in die N-N-Bindung	42
2.10 Von Mono(silyl)hydrazinen zu Silylhydrazonen und O-Silylpyrazolon	47
2.10.1 Silylhydrazone	47
2.10.2 O-Silylpyrazolon	50
2.11 Silylhydrazone, Hydrazonysilan und Diazasilacyclobutene	52
2.11.1 Silylhydrazone	52
2.11.2 Bis(hydrazonyl)silan	54
2.11.3 Diazasilacyclobutene	54
3 ZUSAMMENFASSUNG	57
4 AUSBLICK	67
5 PRÄPARATIVER TEIL	69
5.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen	69
5.2 Arbeitsvorschriften der dargestellten Verbindungen	70
6 CHARAKTERISTISCHER TEIL DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN	76
7 LITERATURVERZEICHNIS	116

Abkürzungsverzeichnis

Veröffentlichungen

Danksagung

Lebenslauf

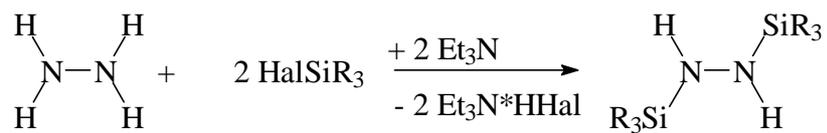
1 Einleitung

1.1 Silylhydrazine

Die Darstellung stabiler Silylhydrazine wurde erstmals Mitte der fünfziger Jahre von *Aylett* und *Wannagat* beschrieben [1-4].

Seither sind Silylhydrazine auf zwei verschiedenen Wegen zugänglich:

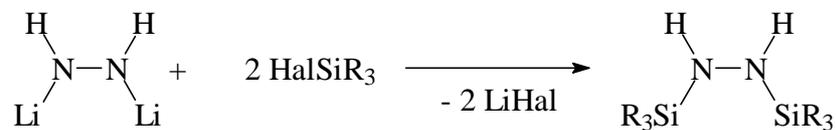
1. Aus wasserfreien Hydrazinen und Halogensilanen (Halogen = Cl, Br und I) entsteht durch intermolekulare Halogenwasserstoffabspaltung das entsprechende Silylhydrazin [5] (Gleichung 1).



Gleichung 1

Häufig werden bei diesem Vorgang Basen wie Triethylamin oder Pyridin eingesetzt, die als HHal-Akzeptoren fungieren.

2. Die Synthese von Silylhydrazinen erfolgt durch Reaktion eines lithiierten Hydrazinderivats mit Halogensilanen (Halogen = F, Cl, Br und I) (Gleichung 2).



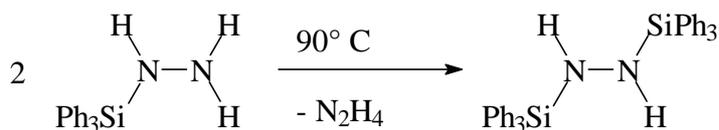
Gleichung 2

Dieses Verfahren ermöglicht die Synthese von Silylhydrazinsystemen, die durch Kondensationsreaktionen nicht zugänglich sind [6-15].

1.1.1 Mono(silyl)hydrazine

Mono(silyl)hydrazine des Typs $R_3SiNH-NH_2$ — mit $R = Me, Et, Pr$ — können nicht isoliert werden, da sie rasch unter Abspaltung von Hydrazin zum Bis(silyl)hydrazin kondensieren.

Beim ersten und bis 1993 einzig bekannten Mono(silyl)hydrazin, dem Triphenylsilylhydrazin, erfolgt diese Kondensation bei $90^\circ C$ [3, 15] (Gleichung 3).

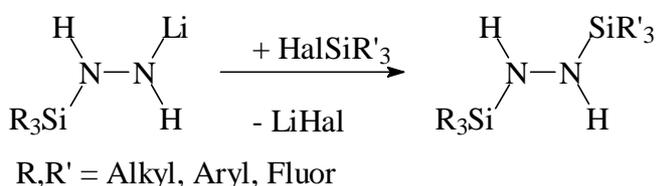


Gleichung 3

Klingebiel *et al.* gelang in den letzten Jahren durch Einsatz voluminöser Aminogruppen, tert.-Butyl- und/oder Silylaminogruppen die Synthese kondensationsstabiler Mono(silyl)hydrazine [15-17].

1.1.2 Bis(silyl)hydrazine

Für die Darstellung von Bis(silyl)hydrazinen stehen verschiedene Synthesewege zur Verfügung. Disubstituierte Hydrazine, die identische Silylgruppen tragen, sind durch Kondensation der Mono(silyl)hydrazine [3,15] oder durch Reaktion von Hydrazin mit Halogensilanen zugänglich [15]. Sollen unsymmetrische Bis(silyl)hydrazine synthetisiert werden, werden die Lithiumderivate stabiler Mono(silyl)hydrazine mit Halogensilanen umgesetzt [15-17] (Gleichung 4).

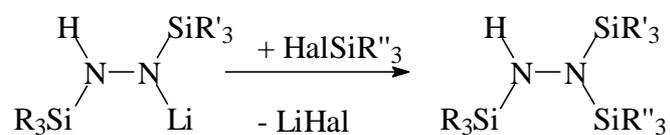


Gleichung 4

1.1.3 Tris(silyl)hydrazine

Durch Reaktion von Chlorsilanen mit Hydrazin im Verhältnis 3:1 entstehen in Gegenwart von Triethylamin Tris(silyl)hydrazine mit gleichen Substituenten [18]. Um Tris(silyl)hydrazine

darzustellen, die unterschiedliche Substituenten tragen, werden lithiierte Bis(silyl)hydrazine mit Halogensilanen umgesetzt [5,6,15,19-21] (Gleichung 5).



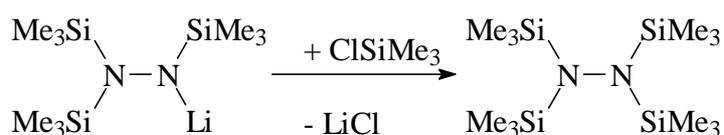
R,R',R'' = Alkyl, Aryl, Fluor

Gleichung 5

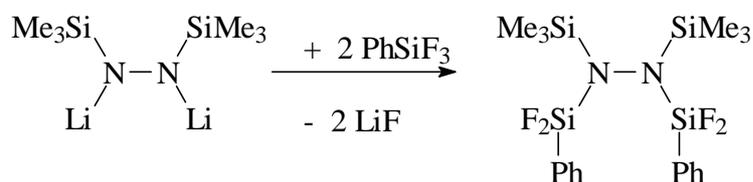
1.1.4 Tetrakis(silyl)hydrazine

Für die Synthese von Tetrakis(silyl)hydrazinen stehen verschiedene Reaktionswege zur Verfügung.

1. Mit Jodsilan kann Hydrazin in der Gasphase zur Reaktion gebracht werden [1].
2. Die Zersetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin oberhalb von -35°C liefert das Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin [9].
3. Hydrazin bildet mit vier Äquivalenten Chlormonoalkylsilan (Alkyl = Ph, Me) bzw. Chlordimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin Tetrakis(silyl)hydrazine [18].
4. Tetrakis(silyl)hydrazine werden ebenfalls in der Reaktion von lithiierten Tris- bzw. dilithiierten Bis(silyl)hydrazinen mit Halogensilanen erhalten [9, 19, 21-24] (Gleichungen 6, 7).



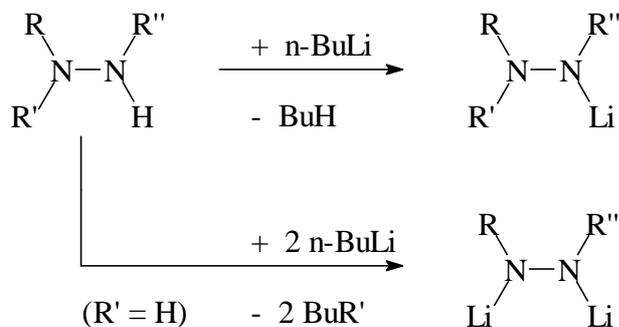
Gleichung 6



Gleichung 7

1.2 Lithiumderivate von Silylhydrazinen

Mono- bzw. Dilithiumderivate von Silylhydrazinen können durch die Umsetzung von Silylhydrazinen mit einem bzw. zwei Äquivalenten n-Butyllithium dargestellt werden (Gleichung 8).



R = Silyl
R', R'' = Silyl, H

Gleichung 8

Obwohl Lithiumderivate von Silylhydrazinen in der präparativen Chemie seit den sechziger Jahren erfolgreich eingesetzt wurden [2,6,9-10,14-17], erfolgten erst ca. 30 Jahre später Kristallstrukturuntersuchungen [15,25]. Diese Untersuchungen zeigten monomere, tetramere und hexamere Silylhydrazidstrukturen. Die Lithiumionen sind in diesen Oligomeren sowohl „side on“ als auch „end on“ an die N-N-Einheit koordiniert [15, 26] (Abb. 1).



Abbildung 1

Nur im $[(\text{PhSiMe}_2)_2\text{N-NHLi}]_2$ wird ausschließlich die "end on"-Koordination des Lithiumions gefunden [26]. Der Oligomerisationsgrad sinkt mit zunehmender Größe der Silylsubstituenten.

1.3 Bis(hydrazino)silane

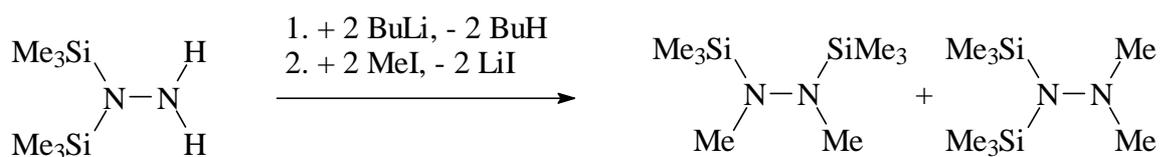
Das erste kondensationsstabile Bis(hydrazino)silan wurde 1981 beschrieben [27]. Seitdem werden Mono-, Bis-, Tris- und Tetrakis(silyl)hydrazine als Vorstufen verwendet, um Bis(hydrazino)silane darzustellen [15].

1. Die Umsetzung von Mono-, Bis(silyl)hydrazinen mit Dichlorsilanen in Anwesenheit von Triethylamin führt zur Darstellung von Bis(hydrazino)silanen [15].
2. Monolithiumderivate von Mono-, Bis- und Tris(silyl)hydrazinen reagieren mit Dihalogen-silanen zu Bis(hydrazino)silanen [21].
3. Durch die Reaktion von fluorfunktionellen Tetrakis(silyl)hydrazinen mit lithiierten Silylhydrazinen können Bis(hydrazino)silane erhalten werden [21, 23].

Bislang ist erst eine Molekülstruktur eines rein silylsubstituierten Bis(hydrazino)silans bekannt [21].

1.4 Isomerisierung und Silylgruppenwanderung

Bailey und West erkannten 1964 in der Reaktion von dilithiiertem Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit Methyljodid erstmals die große Beweglichkeit von Organosilylgruppen in Anionen (Gleichung 9) [28].



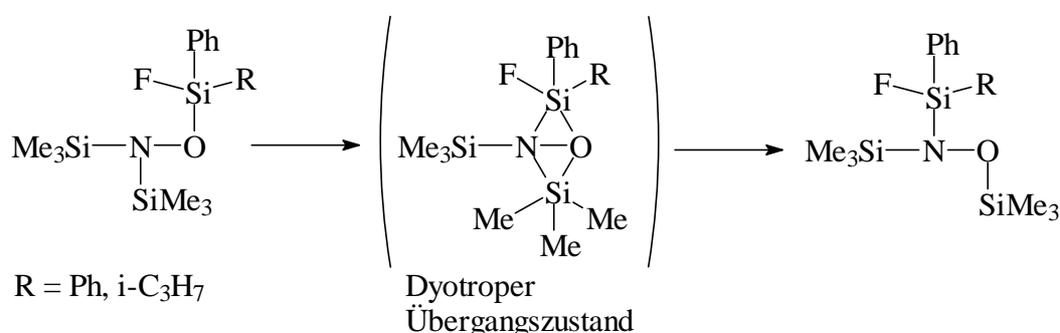
Gleichung 9

Bei der Darstellung von Bis(silyl)hydrazin in Abwesenheit sterischer oder elektronischer Zwänge in einer thermoneutralen Reaktion bilden sich in gleichen Anteilen das N,N- und das N,N'-Isomer. Silatropie wurde auch bei sterisch anspruchsvolleren Bis(silyl)hydrazinen beobachtet [29]. Mit zunehmender Größe der Silylsubstituenten nimmt der Anteil des N,N-Isomers aus sterischen Gründen ab.

Silylgruppen haben eine sehr hohe Mobilität in anionischen Umlagerungen (anionische Silatropie), welche die von Phenyl- oder Methylgruppen weit übertrifft. Für

Organylsubstituenten ist eine 1,2-sigmatrope Umlagerung nach den *Woodward-Hoffmann*-Regeln verboten [30,31]. Silicium hingegen kann in Übergangszuständen pentakoordiniert sein [29].

Neutrale Silatropie fanden *West* und *Boudjouk* 1969 in Hydroxylaminen. 1977 schlug *Reetz* einen Mechanismus vor, der über einen dyotropen Übergangszustand führt [32-34]. Ein dyotroper Mechanismus ist ein nicht-katalysierter Prozeß, in dem zwei σ -Bindungen konzertiert intramolekular wandern [34]. Energetische Berechnungen von *Müller* und experimentelle Untersuchungen von *Klingebiel et al.* bewiesen kürzlich die dyotrope Umlagerung bei Fluorsilylhydroxylaminen (vergl. Gleichung 10) [35].



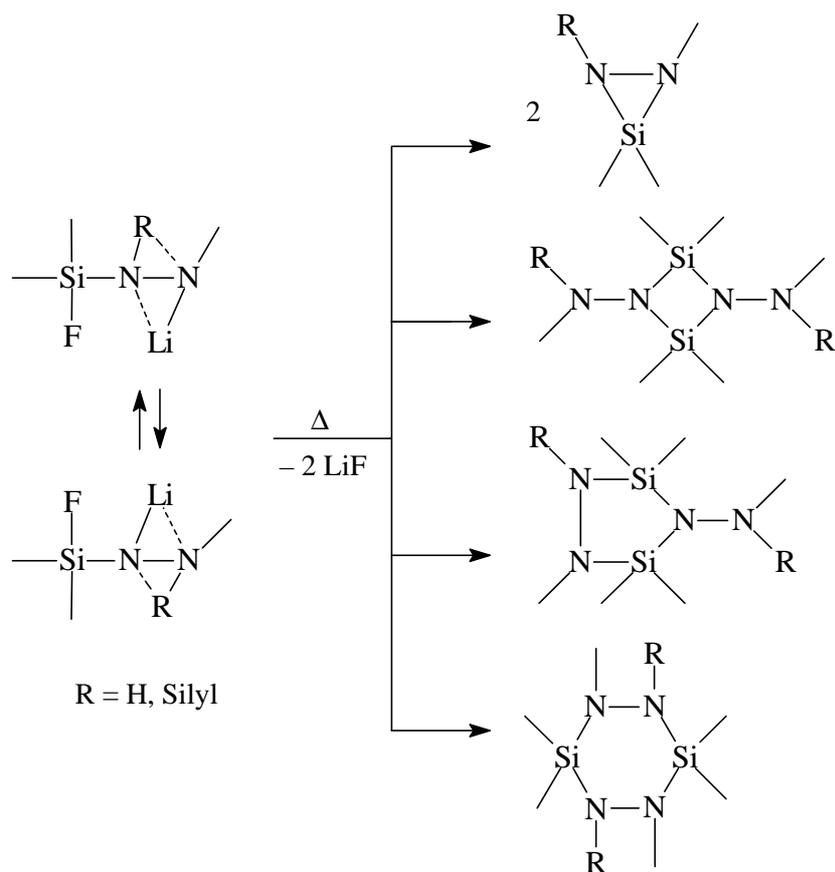
Gleichung 10

Neutrale Silatropie ist bei acyclischen Silylhydrazinen noch nicht beobachtet worden [15].

1.5 Silylhydrazin-Ringsysteme

Das erste cyclische Silylhydrazin konnte 1958 von *Wannagat* und *Niederprüm* synthetisiert werden [36].

Cyclische Silylhydrazine sind auf zwei verschiedenen Wegen zugänglich. Neben der Synthese durch die intermolekulare Halogenwasserstoffabspaltung aus Hydrazin und Dichlorsilanen [36], hat sich die intra- oder intermolekulare LiF-Abspaltung aus den Lithium-fluorsilylhydraziden als eine schonende und in guten Ausbeuten verlaufende Darstellungsmethode für cyclische Silylhydrazine bewährt. Isoliert wurden bisher drei-, vier-, fünf- und sechsgliedrige Silylhydrazin-Ringe [15, 16] (Gleichung 11).

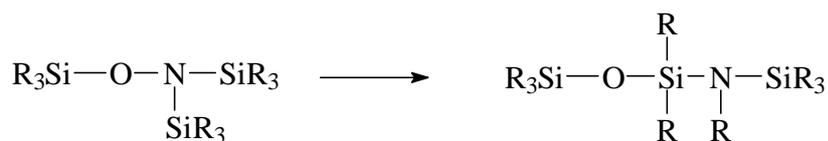


Gleichung 11

Die leichte Silylverschiebung auf der Stufe der Anionen steuert die Produktbildung. Eine endgültige Aussage, welches Strukturisomer entstanden ist, ist zum Teil erst aufgrund einer Kristallstrukturanalyse möglich.

1.6 Silylgruppen-Insertion

Das erste Beispiel für den Einschub einer Silylgruppe in eine Einfachbindung beschrieben *Boudjouk* und *West* 1971. Sie fanden, daß Tris(alkylsilyl)hydroxylamine thermisch zu Silylaminosiloxanen isomerisieren. Diese Isomerisierung beinhaltet die Insertion einer Silylgruppe in die N–O-Bindung und die Wanderung einer Alkylgruppe vom Silicium- zum Stickstoffatom [37-40] (Gleichung 12).

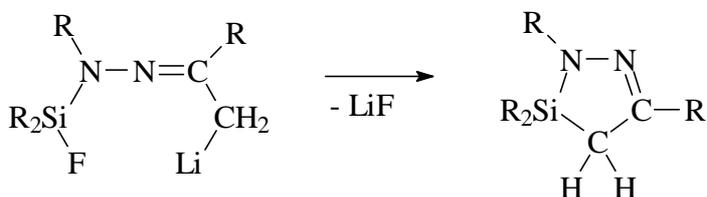


Gleichung 12

Bei Hydrazinen ist ein derartiger Einschub noch nicht beobachtet worden.

1.7 Silylhydrazone und 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene

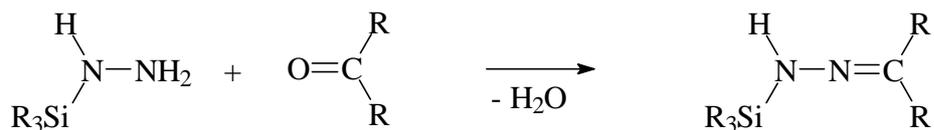
Die ersten N-organyl-substituierten Silylhydrazone wurden Ende der siebziger Jahre von *Klingebl et al.* dargestellt [41-44]. Sie entstehen durch Umsetzung von lithiierten Organylhydrazonen mit Fluorsilanen. Die so entstandenen acyclischen Fluorsilylhydrazone haben bei Anwesenheit acider Allylprotonen weitere lithiierbare Zentren. Solche Lithiumderivate können durch intramolekulare Abspaltung von Lithiumfluorid zu 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene (DSCP) cyclisieren [Gleichung 13].



Gleichung 13

Da die DSCP in 4-Stellung ebenfalls acide Protonen aufweisen, kann durch Metallierung und anschließende Umsetzung mit Fluorsilan substituiert werden [45-48].

Klingebl et al. gelang 1995 die Darstellung erster N-Silylhydrazone und N-Halogensilylhydrazone, die nicht oligomerisieren und eine NH-Funktion aufweisen [49]. Als Vorstufen werden Mono(silyl)hydrazine verwendet, die unter Wasserabspaltung mit Ketonen oder Aldehyden reagieren (Gleichung 14).



R = Alkyl, Aryl, H

Gleichung 14

Kristallstrukturuntersuchungen sind von N-Silylhydrazonen oder N-Halogensilylhydrazonen unbekannt.

1.8 Pyrazolone

Pyrazolone sind Ausgangsstoffe für Farben (z.B. Pyrazolonblau) und Arzneimittel (z.B. Phenazon) [50]. Sie entstehen durch cyclische Kondensation von Hydrazinderivaten mit β -Ketoessigsäureestern und können in drei tautomeren Formen auftreten. In unpolaren Lösungsmitteln liegt die CH-Form vor, während in Wasser beim 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, dem Kondensationsprodukt aus Phenylhydrazin und Acetessigsäureethylester, 90% der NH-Form mit 10% der OH-Form in einem Gleichgewicht stehen [51] (Abb. 2).

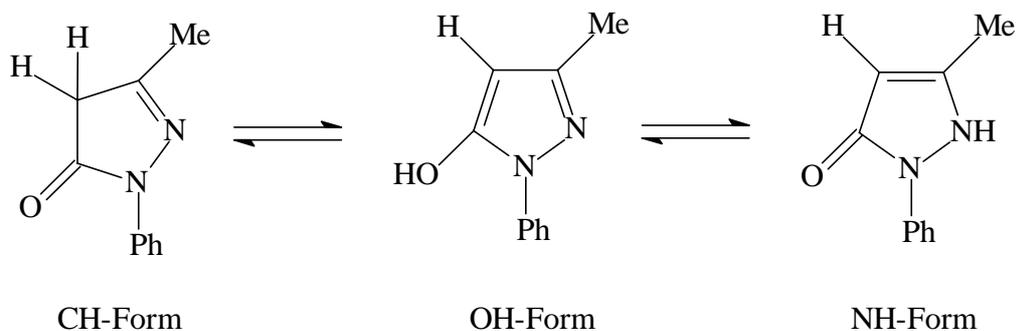
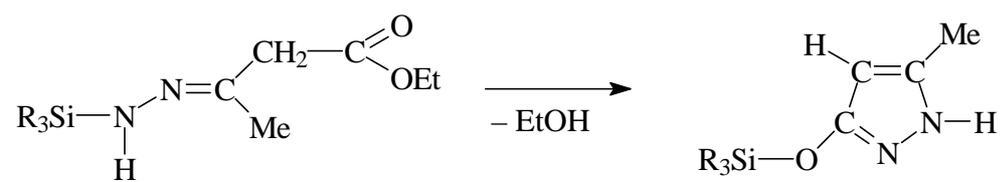


Abbildung 2 Die tautomeren Formen der Pyrazolone

O-Silylpyrazolone, die kürzlich von *Klingebiel et al.* beschrieben wurden [52], entstehen unter Ethanolcondensation aus Acetessigsäureethylester-N-mono(silyl)hydrazonen (Gleichung 15).



R = Aryl, Alkyl

Gleichung 15

Es sind erst drei Vertreter dieser Klasse bekannt.

1.9 Problemstellung

Mono(silyl)hydrazine zeigen ein großes Synthesepotential für die präparative Chemie. Dies ist Anlaß, neuartige Mono(silyl)hydrazine darzustellen und ausgehend von diesen die Breite des Reaktionsverhaltens zu untersuchen.

Dabei sollen sowohl Bis-, Tris- und Tetrakis(silyl)hydrazine als auch Bis(hydrazino)silane synthetisiert werden. Die Charakterisierung und röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen der Lithium-silylhydrazide, die auf diesem Weg als Zwischenstufen auftreten, sind von großem Interesse, da sie Aussagen über das Reaktionsverhalten und mögliche Isomerisierungen und Umlagerungen ermöglichen.

Bei der Bildung von Silylhydrazin-Ringsystemen kann häufig NMR-spektroskopisch nicht entschieden werden, welches der möglichen Isomere entstanden ist. Zur Aufklärung ist es ein Ziel, diese cyclischen Silylhydrazine röntgenkristallographisch zu untersuchen.

Weiterhin ist geplant, gespannte Silylhydrazin-Ringe darzustellen und deren Isomerisierung durch Röntgenstrukturanalysen und quantenchemische Berechnungen zu untersuchen.

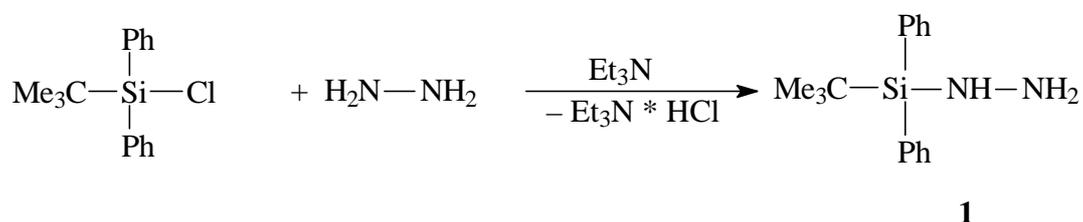
Ausgehend von Mono(silyl)hydrazinen sollen neuartige N-Silylhydrazone dargestellt werden. Wesentlich sind hier Reaktionsverhalten, Folgeprodukte und erste Molekülstrukturen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Mono(silyl)hydrazine

Mono(silyl)hydrazine sind wichtige Bausteine für die Darstellung verschiedener Verbindungsklassen, die in dieser Arbeit beschrieben werden.

Hydrazin reagiert mit tert.-Butylchlorodiphenylsilan bei Anwesenheit von Triethylamin zum Mono(silyl)hydrazin **1** (Gleichung 16).



Gleichung 16

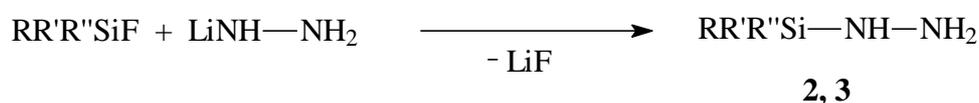
1 ist das erste kondensationsstabile Mono(silyl)hydrazin, das durch HCl-Abfangreaktionen dargestellt wurde.

Der Austausch einer Phenylgruppe im $\text{Ph}_3\text{SiNHNH}_2$ gegen eine tert.-Butylgruppe hat zur Folge, daß **1** im Gegensatz zum $\text{Ph}_3\text{SiNHNH}_2$ [3] ohne Kondensation destillierbar ist.

Die Synthese von **1** stellt einen einfachen Zugang zu unsymmetrischen Silylhydrazinen dar.

Im ^{15}N -NMR-Spektrum wird aufgrund schneller Protonen-Austauschprozesse für die NH_2 -Gruppe die $^{15}\text{N}^1\text{H}$ -Kopplung nicht gefunden. **1** wurde weiterhin durch ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen charakterisiert, wie alle folgenden Verbindungen.

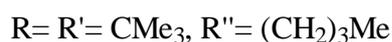
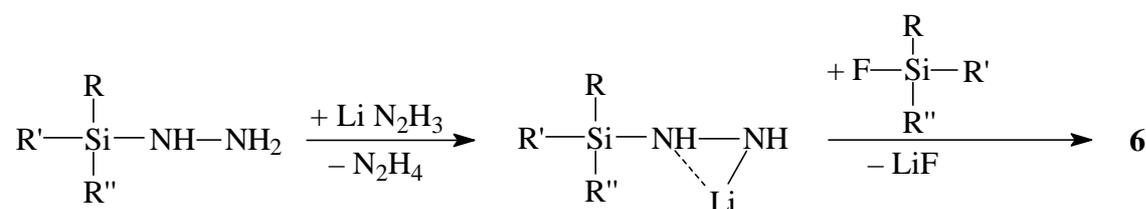
Eine zweite Darstellungsmethode für Mono(silyl)hydrazine stellt die Umsetzung von lithiiertem Hydrazin mit sterisch anspruchsvollen Fluorsilanen dar (Gleichung 17).



	R	R'	R''
2:	CMe ₃	CMe ₃	(CH ₂) ₃ Me
3:	N(SiMe ₃)Me	N(SiMe ₃)Me	F

Gleichung 17

Bei der Darstellung von **2** entsteht auch das Bis(n-butyl-di-tert.-butylsilyl)hydrazin **6**, welches sich destillativ gut abtrennen läßt. Im Reaktionsgemisch wird **2** vom Lithiumhydrazid lithiiert, Hydrazin zurückgewonnen und durch Umsetzung mit Fluorsilan **6** erhalten (Gleichung 18).



Gleichung 18

Diese Konkurrenzreaktion limitiert die Ausbeute von **2**. Das Mono(silyl)hydrazin **2** ist bis 110° C kondensationsstabil.

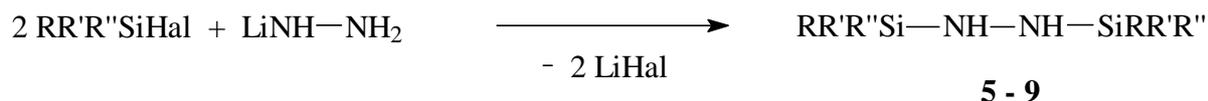
Eine Besonderheit des Bis(methyl-trimethylsilylamino)fluorsilylhydrazins, der Verbindung **3**, stellt die große Dublettaufspaltung der Trimethylsilylgruppe im ¹³C-NMR-Spektrum (⁴J_{CF}=1,6 Hz) dar. Sie ist deutlich größer als die ³J_{CF}-Kopplung der N-Methylgruppe mit 0,9 Hz. Diese Tatsache läßt auf eine Fernkopplung zwischen F und der SiMe₃-Gruppe schließen. Dieser Effekt kann im ¹H-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

Versuche, **1** durch Lithiumchloridabspaltung aus monolithiiertem Hydrazin und tert.-Butylchloridiphenylsilan darzustellen, führen ausschließlich zur Bildung des symmetrischen N,N'-Bis(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazins **5**, da eine Umlithiierung wie in Gleichung 18 stattfindet.

2.2 Bis(silyl)hydrazine

2.2.1 Symmetrische Bis(silyl)hydrazine

Die symmetrischen Bis(silyl)hydrazine **5** - **9** lassen sich durch folgende Methode mit guten Ausbeuten darstellen (Gleichung 19).



	Hal	R	R'	R''
5:	Cl	CMe ₃	Ph	Ph
6:	F	CMe ₃	CMe ₃	(CH ₂) ₃ Me
7:	Cl	CMe ₃	CMe ₃	H
8/9:	F	CMe ₃	Me	F

Gleichung 19

Die Umsetzung von Dilithiumhydrazid mit Fluor- bzw. Chlorsilanen nach Gleichung 19 führt ausschließlich zu den N,N'-Bis(silyl)hydrazinen **5** - **9**. Die Bildung der isomeren N,N-Bis(silyl)hydrazine wird hier wegen des sterischen Anspruchs der Silylsubstituenen nicht beobachtet.

N,N'-Bis(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazin, die Verbindung **5**, ist ein hydrolysestabiler, gegen Sauerstoff unempfindlicher Feststoff. Er wird zur Zeit auf pharmakologische Wirkung von der Firma BASF in Ludwigshafen getestet.

Molekülstruktur von **5** im Kristall

Nach Kristallisation aus n-Hexan konnte **5** einer röntgenkristallographischen Untersuchung unterzogen werden. **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

Verbindung **5** ist das erste Bis(silyl)hydrazin, das röntgenstrukturanalytisch vollständig charakterisiert werden konnte.

Abb. 3 zeigt die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **5**.

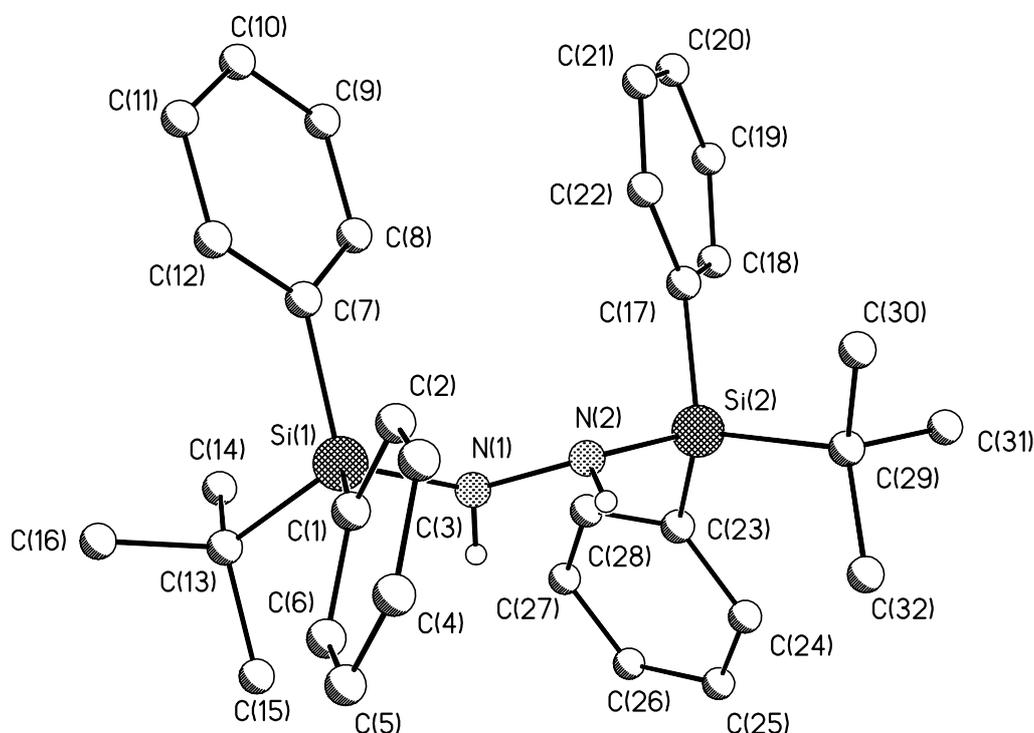


Abbildung 3 Molekülstruktur von Verbindung **5** im Kristall

Eine Suche in der Cambridge Structure Database (CSD) [53] ergab bei cyclischen und acyclischen Silylhydrazinen für N–N-Abstände Werte zwischen 142 und 156 pm. Etwa 90% der Bindungslängen werden zwischen 147 und 153 pm gefunden. Der ermittelte N–N-Abstand in **5** ist mit 144,8 pm der kürzeste bisher gemessene N–N-Abstand einer acyclischen Silylhydrazin-Verbindung. Im Gegensatz zu röntgenstrukturanalytisch untersuchten Tetrakis(silyl)hydrazinen [15, 21] sind die N-Atome in **5** mit Winkelsummen von N(1) = 345,9° und N(2) = 344,9 pm nicht planar umgeben. Die Si(1)–N(1)–N(2)–Si(2)-Einheit hat einen Torsionswinkel von 155,0°. Die Si(1)–N(2)- und Si(2)–N(1)-Abstände betragen 274,0 und 272,2 pm.

Tabelle 1 zeigt ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung **5**.

Si(1)–N(1)	172,9(2)	C(23)–Si(2)–C(29)	115,15(8)
Si(1)–C(7)	187,9(2)	N(2)–N(1)–Si(1)	118,9(1)

Si(1)–C(1)	188,9(2)	N(1)–N(2)–Si(2)	117,1(1)
Si(1)–C(13)	190,5(2)	H(1)–N(1)–Si(1)	115,1(14)
Si(2)–N(2)	173,8(2)	N(2)–N(1)–H(1)	111,9(14)
Si(2)–C(17)	188,2(2)	H(2)–N(2)–Si(2)	115,5(15)
Si(2)–C(23)	189,0(2)	H(2)–N(2)–N(1)	112,3(15)
Si(2)–C(29)	190,7(2)		
N(1)–N(2)	144,8(2)		
N(1)–H(1)	84,4(17)		
N(2)–H(2)	83,4(18)		

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **5**:

Das Bis(n-butyl-di-tert.-butylsilyl)hydrazin, die Verbindung **6**, ist im Gegensatz zu **5** bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **6** (gemessen mit einem 200 MHz-NMR-Gerät) sind die SiCH_2 -Protonen zu einem Multiplett höherer Ordnung aufgespalten. Daher können hier keine Kopplungskonstanten angeführt werden.

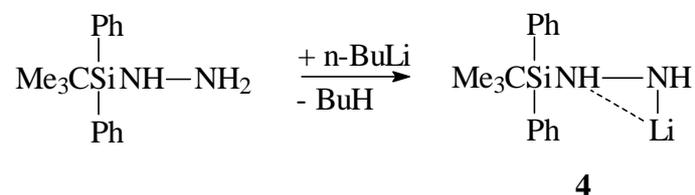
Bei der Flüssigkeit Bis(di-tert.-butylsilyl)hydrazin **7** werden in den jeweiligen NMR-Spektren sowohl die $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplungen mit 3,4 Hz als auch die $^1\text{J}_{\text{SiH}}$ -Kopplungen mit 195,5 Hz gefunden, die im erwarteten Bereich liegen.

8 und **9** treten im Gemisch von Diastereomeren auf, die im Verhältnis 1:1 entstehen. Die beiden Flüssigkeiten lassen sich destillativ nicht trennen. Die NMR-Signale können trotz aufwendiger NMR-Experimente den einzelnen Stereoisomeren nicht eindeutig zugeordnet werden.

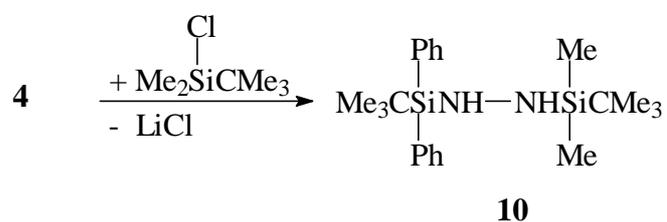
2.2.2 Asymmetrische Bis(silyl)hydrazine

Für die gezielte Synthese von asymmetrische Bis(silyl)hydrazinen sind Mono(silyl)hydrazine wichtige Vorstufen.

Metallierung von **1** mit n-Butyllithium führt zum Lithiumsalz **4** (Gleichung 20), das durch Reaktion mit tert.-Butylchlorodimethylsilan zum unsymmetrischen N,N'-Bis(silyl)hydrazin **10** umgesetzt werden kann (Gleichung 21).



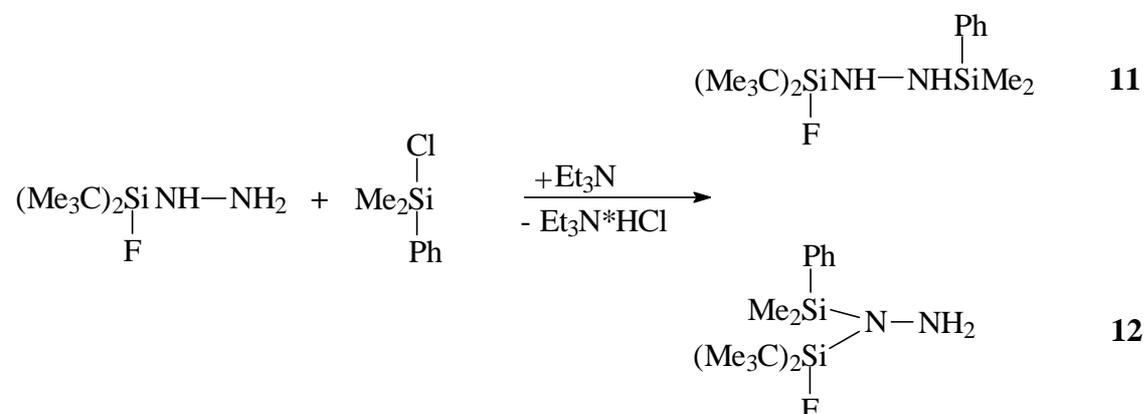
Gleichung 20



Gleichung 21

Die Flüssigkeit N-(tert.-Butyldimethylsilyl)-N'-(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazin **10** wurde durch ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si -NMR und massenspektroskopische Untersuchungen charakterisiert.

Asymmetrische Bis(silyl)hydrazine wie **11** und **12** können analog Gleichung 16 durch HCl-Kondensation aus Di-tert.-butylfluorsilylhydrazin und Chlordimethylphenylsilan dargestellt werden (Gleichung 22).



Gleichung 22

11 und **12** entstehen als Gemisch isomerer Verbindungen und lassen sich destillativ nicht trennen. NMR-spektroskopisch lassen sich die beiden Verbindungen aber nebeneinander nachweisen. Das integrierte ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß die Isomere **11** und **12** im Verhältnis 4:1 entstehen. Verbindung **11** weist im ^1H -NMR-Spektrum zwei unterschiedliche NH-Signale (eine Singulett bei $\delta = 2,97$ ppm und ein Dublett bei $\delta = 2,64$ ppm ($^3J_{\text{HF}} = 3,3$ Hz)) auf. Verbindung **12** zeigt dagegen ein NH_2 -Singulett bei $\delta = 3,23$ ppm.

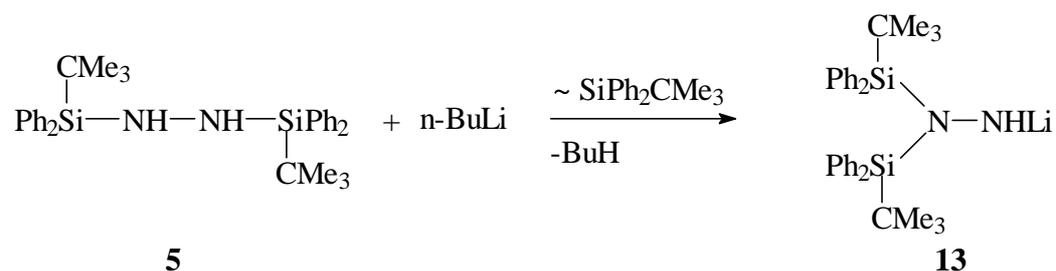
Der Grund für die Isomerisierung, die bei der Darstellung von **10** nicht stattfindet, ist der sterisch geringere Anspruch des Dimethylphenylsilyl- im Vergleich zum tert.-Butyldimethylsilylsubstituenten, der die Isomerenbildung verhindert.

2.3 Lithiumderivate von Silylhydrazinen

2.3.1 Monolithiumderivate

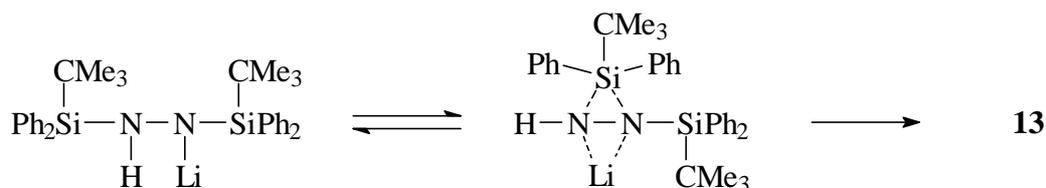
Bei der Umsetzung von **5** mit n-Butyllithium entsteht das Monolithiumderivat **13**. **13** ist ein gelber Feststoff, der NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden konnte.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren weisen chemisch äquivalente $\text{SiPh}_2\text{CMe}_3$ -Substituenten aus. Folglich müssen sie beide am selben Stickstoffatom gebunden sein (Gleichung 23). Das Lithiumatom in Verbindung **13** ist ausschließlich „end on“ koordiniert, analog dem $(\text{PhSiMe}_2\text{NHNHLi})_2$ [26].



Gleichung 23

Voraussetzung für die Bildung von **13** ist eine Silylgruppenwanderung vom NH- zum silylierten Stickstoffatom. Dieser Transfer, der von *West* und *Bailey* 1964 [28,29] beschrieben wurde, führt auf der Stufe des Anions über ein pentakoordiniertes Siliciumatom (Gleichung 24).



Gleichung 24

Es zeigt sich, daß Phenylsilylsubstituenten eine größere Tendenz zur anionischen Umlagerung zeigen als aliphatisch substituierte Silylgruppen. Das Siliciumatom dieser Substituenten ist in entsprechenden Verbindungen elektronenreich, was durch die Hochfeldverschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum deutlich wird ($\delta = -1$ bis -6 ppm). Im Vergleich dazu werden ^{29}Si -Verschiebungen von Trialkylsilylhydrazinen bei Werten über $\delta = 5$ ppm gefunden.

Tabelle 2 gibt einige repräsentative ^{29}Si -Verschiebungen von N,N- bzw. N,N'-Bis(silyl)hydrazinen wieder.

R in $\text{N}_2\text{H}_2\text{R}_2$	$\text{Ph}_2\text{SiCMe}_3$	PhSiMe_2	Me_3Si	$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiH}$	$\text{Me}_2\text{SiCMe}_3$
^{29}Si -Verschiebungen	- 6,87 ppm	- 2,34 ppm	6,11 ppm	7,44 ppm	8,87 ppm

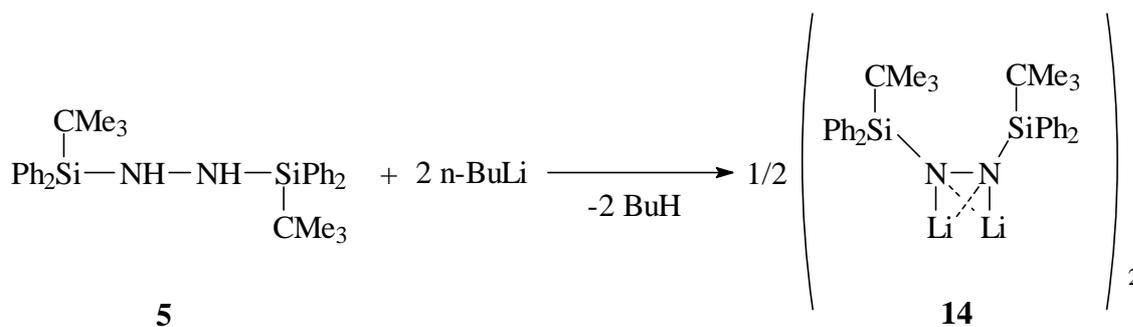
Tabelle 2

Das elektronenreiche Silicium des tert.-Butylsilyldiphenylsubstituenten ist nach dem Pearson-Konzept eine weiche Lewis-Säure. Diese kann durch die harte Lewis-Säure Lithium vom harten NH-Stickstoff verdrängt werden. Die Silylgruppe wandert zum weichen anionischen Stickstoff. Somit kommt es zur Bildung der energetisch begünstigten Verbindung **13**.

Zur Zeit werden Berechnungen über die Größe des Energiegewinns durch Herrn Dr. S. Schmatz im physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

2.3.2 Dilithiumderivate

Das Bis(silyl)hydrazin **5** wird mit der bimolaren Menge n-Butyllithium umgesetzt. Es entsteht das Dilithiumderivat **14** (Gleichung 25).



Gleichung 25

Molekülstruktur von **14** im Kristall

14 kann aus Benzol in Form gelber röntgentauglicher Kristalle erhalten werden. Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

Im Festkörper liegt **14** als Dimer vor, welches durch ein zentrales Li_4N_4 -Gerüst zusammengehalten wird. Abb.4 gibt diesen Zusammenhang wieder.

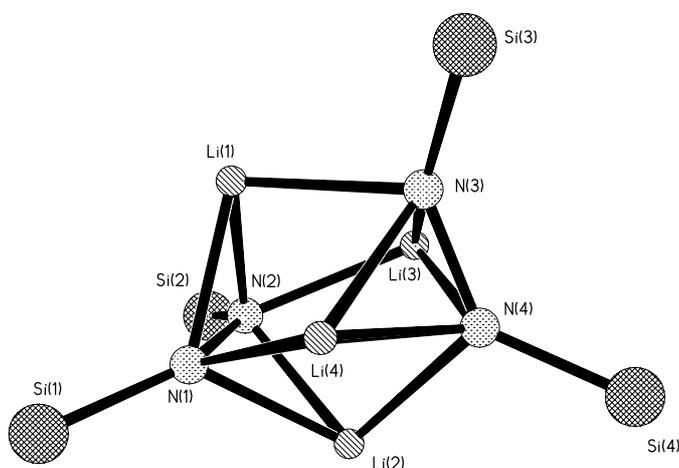


Abbildung 4 Li_4N_4 -Gerüst der Kristallstruktur von Verbindung **14**

Bei Verbindung **14** handelt sich um das erste dimere Dilithiumderivat eines Silylhydrazins. Der Oligomerisationsgrad ist beachtlich gering, obgleich kein donierendes Lösungsmittel verwandt wurde, welches die Lithiumatome elektronisch absättigt.

Die Hydrazideinheiten sind jeweils „side on“ an zwei Lithiumatome ($\text{N}(1)\text{-Li}(1)\text{-N}(2) = 45,7^\circ$, $\text{N}(1)\text{-Li}(2)\text{-N}(2) = 45,7^\circ$) und „end on“ an ein anderes Lithiumatom ($\text{N}(2)\text{-N}(1)\text{-Li}(4) =$

112,3°) gebunden, wobei die „side on“-Kontakte (N(1)-Li(1) = 198,8 pm, N(1)-Li(2) = 196,6 pm) etwas kürzer sind als die „end on“-Kontakte (N(1)-Li(4) = 209,3 pm). Abgesättigt werden die Lithiumatome durch unterschiedliche Wechselwirkungen mit den Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen (z. B. Li(1)-C(81) = 277,3 pm und Li(1)-C(82) = 251,6 pm), wie sie kürzlich auch bei *Klingebiel* und *Nöth* beobachtet wurden [26,54].

Die Abb. 5 zeigt die Molekülstruktur im Kristall der Verbindung **14**. Die Li-C-Kontakte sind durch gestrichelte Linien angedeutet.

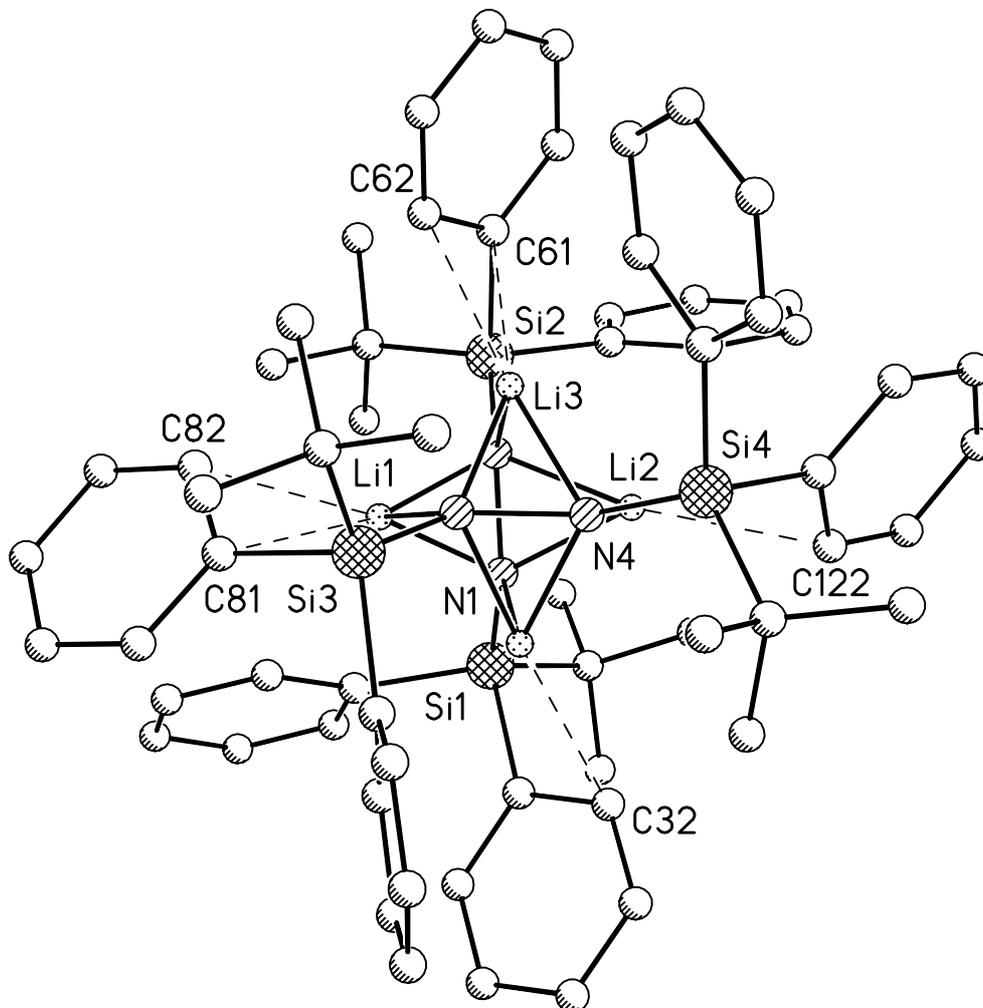


Abbildung 5 Molekülstruktur von Verbindung **14** im Kristall

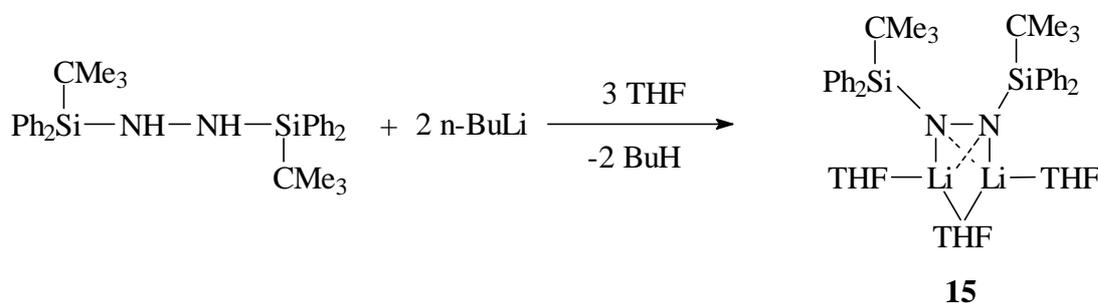
Die N-N-Bindungen im Dimer **14** mit 152,7 pm sind im Vergleich zu **5** (144,8 pm) deutlich gestreckt. Die Si-N-Bindungen liegen mit 171,5 pm im Bereich einer Einfachbindung mit Rückbindungsverstärkung.

Tabelle 3 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **14** wieder.

Si(1)-N(1)	171.5(2)	N(2)-N(1)-Si(1)	135.65(14)
Si(2)-N(2)	171.49(19)	N(1)-Li(1)-N(2)	45.74(11)
N(1)-N(2)	152.7(3)	N(2)-N(1)-Li(4)	112.29(16)
N(1)-Li(2)	196.6(4)	N(1)-N(2)-Si(2)	137.09(14)
N(1)-Li(1)	198.0(4)	N(1)-Li(2)-N(2)	45.74(11)
N(1)-Li(4)	209.3(4)	N(1)-N(2)-Li(3)	112.71(16)
N(2)-Li(1)	194.8(4)		
N(2)-Li(2)	196.5(4)		
N(2)-Li(3)	205.7(4)		
Li(1)-C(82)	251.6(4)		
Li(1)-C(81)	277.3(5)		
Li(2)-C(122)	251.6(4)		

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung **14**

Wird **5** mit zwei Moläquivalenten n-Butyllithium versetzt, so bildet sich nach Zugabe von THF das rote N,N'-Dilithium-N,N'-bis(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazido-tri-tetrahydrofuranat **15** (Gleichung 26).



Gleichung 26

Molekülstruktur von **15** im Kristall

Von **15** konnten röntgentaugliche Kristalle erhalten werden, die in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit aus THF kristallisieren. Das gebildete Hydrazid **15** ist das zweite bisher charakterisierte monomere N,N'-Dilithium-N,N'-bis(silyl)hydrazid [62].

Abbildung 6 zeigt die Struktur von **15** im Kristall.

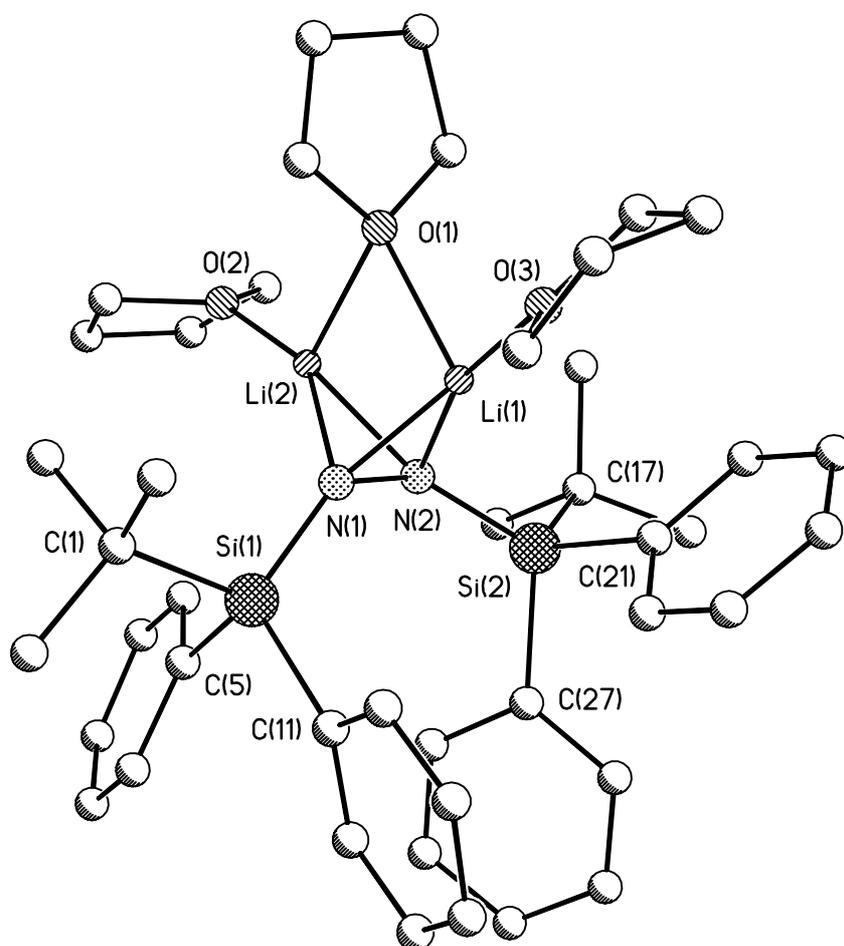


Abbildung 6 Molekülstruktur von Verbindung **15** im Kristall

15 bildet gut separierte Monomere. Die Lithiumionen sind von der N–N-Bindung "side on" koordiniert ($N(1)\text{--}Li(1)\text{--}N(2) = 45,8^\circ$, $N(2)\text{--}Li(2)\text{--}N(1) = 47,0^\circ$). Die Koordinationssphäre der Lithiumionen wird insgesamt durch drei THF-Moleküle abgesättigt, wobei ein THF-

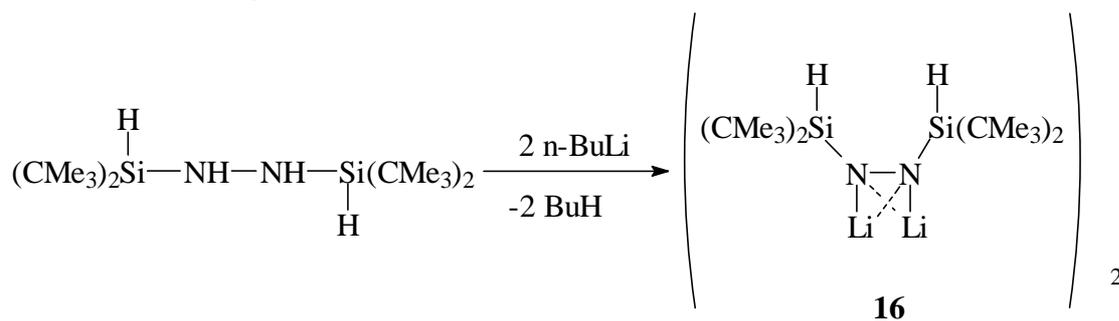
Molekül zwei Lithiumionen verbrückt. Die verbrückenden Li–O-Kontakte (Li1–O1 = 211,3 pm, Li2–O1 = 205,0 pm) sind länger als die nicht verbrückenden (Li1–O3 = 197,7 pm, Li2–O2 = 194,0 pm). Unterschiede zeigen auch die Li–N-Abstände mit Li1–N1 = 187,1 pm und Li1–N2 = 203,6 pm (Differenz: 16,5 pm); Li2–N2 = 187,3 pm und Li2–N1 = 195,1 pm (Differenz: 7,8 pm).

Tabelle 4 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **15** wieder.

Li(1)–N(1)	187,1(4)	O(1)–Li(1)–Li(2)	52,2(1)
Li(1)–O(3)	197,7(4)	N(2)–Li(2)–O(2)	135,6(2)
Li(1)–N(2)	203,6(4)	N(2)–Li(2)–N(1)	47,0(1)
Li(1)–O(1)	211,3(5)	O(2)–Li(2)–N(1)	152,0(2)
Li(2)–N(2)	187,3(4)	N(2)–Li(2)–O(1)	102,9(2)
Li(2)–O(2)	194,0(4)	O(2)–Li(2)–O(1)	106,9(2)
Li(2)–N(1)	195,1(4)	N(1)–Li(2)–O(1)	97,3(2)
Li(2)–O(1)	205,0(4)	N(2)–N(1)–Si(1)	123,8(1)
N(1)–N(2)	152,7(2)	N(2)–N(1)–Li(1)	72,8(2)
N(1)–Si(1)	168,3(2)	Si(1)–N(1)–Li(1)	149,7(2)
N(2)–Si(2)	167,6(2)	N(2)–N(1)–Li(2)	63,8(2)
N(1)–Li(1)–O(3)	139,7(2)	Si(1)–N(1)–Li(2)	128,2(2)
N(1)–Li(1)–N(2)	45,8(1)	Li(1)–N(1)–Li(2)	81,1(2)
O(3)–Li(1)–N(2)	164,4(3)	N(1)–N(2)–Si(2)	130,1(1)
N(1)–Li(1)–O(1)	97,7(2)	N(1)–N(2)–Li(2)	69,2(2)
O(3)–Li(1)–O(1)	97,5(2)	Si(2)–N(2)–Li(2)	159,9(2)
N(2)–Li(1)–O(1)	95,5(2)	N(1)–N(2)–Li(1)	61,4(2)
N(1)–Li(1)–Li(2)	50,9(2)	Si(2)–N(2)–Li(1)	104,6(2)
O(3)–Li(1)–Li(2)	147,5(2)	Li(2)–N(2)–Li(1)	78,8(2)
N(2)–Li(1)–Li(2)	47,7(1)		

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung **15**

Bei der Umsetzung von **7** mit der bimolaren Menge n-Butyllithium entsteht das Dilithiumderivat **16**.



Gleichung 27

Molekülstruktur von **16** im Kristall

16 kann aus n-Hexan bei Raumtemperatur in Form röntgentauglicher, farbloser Kristalle erhalten werden. Mit **16** konnte das erste Silylhydrazin mit einer HSINLi-Einheit röntgenkristallographisch untersucht werden. Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Im Festkörper liegt **16** als Dimer vor, welches durch ein Li_4N_4 -Gerüst zusammengehalten wird.

Abb. 7 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **16** im Kristall.

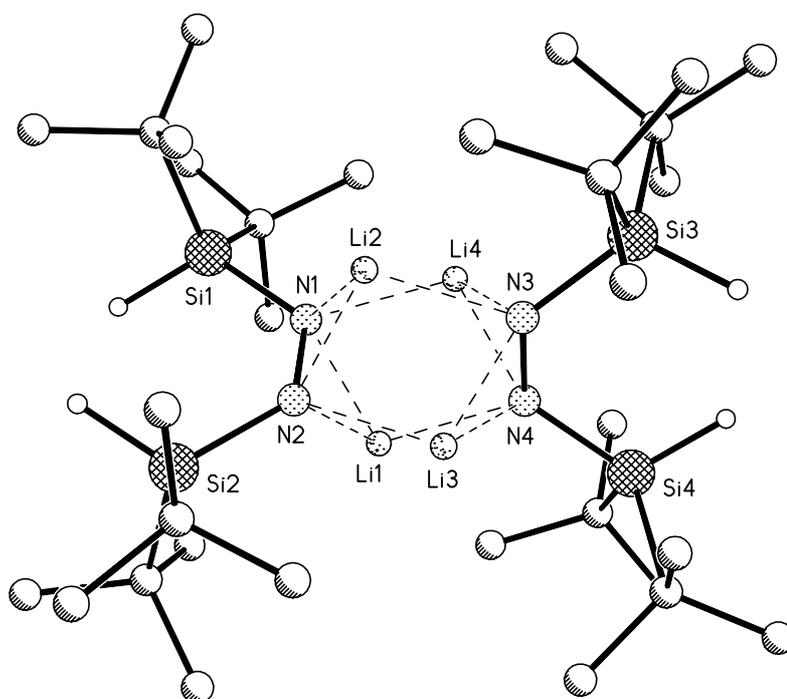


Abbildung 7 Molekülstruktur von Verbindung **16** im Kristall

Die Hydrazideinheiten sind analog zu **14** jeweils „side on“ an zwei Lithiumatome (N(1)-Li(1)-N(2) = 47,2°, N(1)-Li(2)-N(2) = 47,3°) und „end on“ an ein anderes Lithiumatom (N(2)-N(1)-Li(4) = 111,8°) gebunden, wobei die „side on“-Kontakte (N(1)-Li(1) = 190,0 pm, N(1)-Li(2) = 196,6 pm) etwas kürzer sind als die „end on“-Kontakte (N(1)-Li(4) = 201,9 pm). Im Vergleich zur Verbindung **14** sind keine Li-C-Wechselwirkungen zu beobachten und die genannten N-Li-Bindungen sind kürzer. Die Lithiumatome sättigen sich wegen der fehlenden Li-C-Kontakte durch die kürzere Bindung zum Stickstoff elektronisch ab. Die N-N-Bindung ist stärker gestreckt, der Si-N-Abstand ein wenig kürzer (mit durchschnittlich 170,5 pm) als beim Dilithiumderivat **14**. Die Si-H-Bindungslänge variiert nur wenig um 144,7 pm.

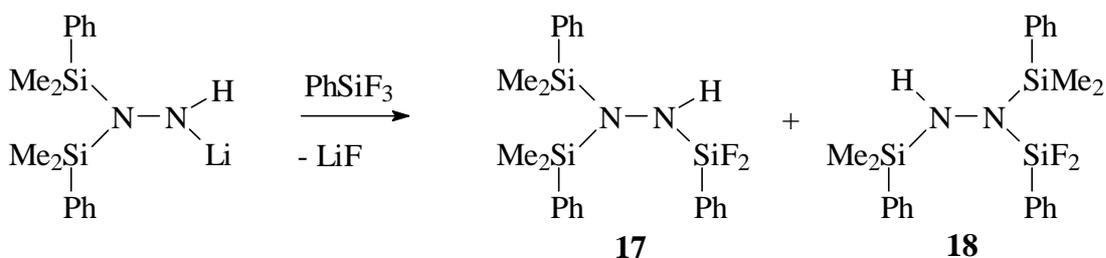
Tabelle 5 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **16** wieder.

N(1)-N(2)	155.3(2)	Li(3)-N(4)	197.6(4)
N(1)-Si(1)	170.09(17)	Si(3)-H(3)	141.0(15)
N(1)-Li(1)	190.0(4)	N(4)-Si(4)	170.85(17)
N(1)-Li(2)	197.0(4)	N(4)-Li(4)	189.5(4)
N(1)-Li(4)	201.9(4)	Si(4)-H(4)	140.6(16)
Li(1)-N(2)	197.4(4)	N(2)-N(1)-Li(4)	111.82(15)
Li(1)-N(4)	204.2(4)	N(1)-Li(1)-N(2)	47.20(11)
Li(1)-Li(3)	236.2(5)	N(1)-N(2)-Li(3)	111.04(15)
Si(1)-H(1)	140.6(16)	N(2)-Li(2)-N(1)	47.28(11)
N(2)-Si(2)	170.91(17)	N(4)-N(3)-Si(3)	124.56(12)
N(2)-Li(2)	189.8(4)	N(4)-N(3)-Li(2)	111.22(15)
N(2)-Li(3)	202.0(4)	Li(4)-N(3)-Li(2)	72.16(16)
Li(2)-N(3)	204.2(4)	N(3)-Li(3)-N(4)	47.09(11)
Si(2)-H(2)	140.9(15)	N(3)-N(4)-Si(4)	124.07(12)
N(3)-N(4)	155.0(2)	Si(4)-N(4)-Li(4)	140.26(15)
N(3)-Si(3)	170.46(17)	Li(4)-N(4)-Li(3)	103.15(17)
N(3)-Li(3)	190.0(4)	N(3)-N(4)-Li(1)	111.74(15)
N(3)-Li(4)	197.8(4)	Si(4)-N(4)-Li(1)	121.30(13)
		N(4)-Li(4)-N(3)	47.12(11)

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung **16**

2.4 Tris(silyl)hydrazine

Das N-Lithium-N',N'-bis(dimethylphenylsilyl)hydrazid reagiert mit Phenyltrifluorsilan zu einem Gemisch der isomeren Verbindungen **17** und **18**, die sich destillativ nicht trennen lassen (Gleichung 28).



Gleichung 28

Das integrierte ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß die beiden Flüssigkeiten **17** und **18** im Verhältnis 2:1 vorliegen. Die Hauptkomponente **17** weist ein Triplett bei $\delta = 0,37$ ppm mit $^6J_{\text{HF}} = 0,8$ Hz auf. Die Nebenkomponekte **18** zeigt zwei Signale, ein Triplett bei $\delta = 0,38$ ppm mit $^6J_{\text{HF}} = 0,9$ Hz und ein zweites Triplett bei $\delta = 0,22$ ppm mit $^5J_{\text{HF}} = 0,2$ Hz. Beide Verbindungen können im ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektrum eindeutig identifiziert werden, wobei sowohl die Intensitäten als auch die Kopplungen mit den Fluorkernen hilfreich sind.

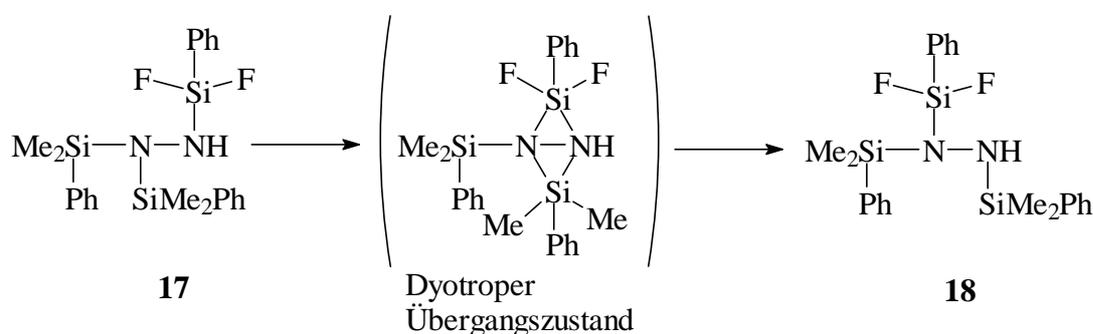
Da das eingesetzte Lithiumderivat die Eigenschaft besitzt, daß die Lithiumatome ausschließlich „end on“ koordiniert und beide Silylgruppen an einem Stickstoffatom gebunden sind, analog Verbindung **13**, entsteht **17** durch Substitution des Lithiums durch die Silylgruppe.

Das zweite Isomer **18** entsteht folglich aus Verbindung **17** durch intramolekulare 1,2-Umlagerung. Damit kann erstmalig eine neutrale Silatropie in der Hydrazinchemie, hier bei Tris(silyl)hydrazinen, beobachtet werden.

West und *Boudjouk* fanden 1969 analoge Umlagerungen in Hydroxylaminen und schlugen einen Mechanismus vor, der über einen dyotropen Übergangszustand führt. Energetische Berechnungen von *Müller* und experimentelle Untersuchungen von *Klingebiel et al.* bewiesen kürzlich die dyotrope Umlagerung bei Fluorsilylhydroxylaminen (vergl. Einleitung).

Analog läßt sich der Mechanismus für die Umlagerung der Verbindung **17** zum stabileren Isomer **18** formulieren (Gleichung 29). Nach dem Pearsonkonzept ist das Siliciumatom der

PhF₂Si-Gruppierung eine weiche Lewis-Säure, da es elektronenreich ist. Dies wird in der starken Hochfeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals mit $\delta = -47,0$ ppm deutlich. Das genannte Siliciumatom geht somit bevorzugt eine Bindung mit einer weichen Base ein. Die weichere Base ist der disilylierte Stickstoff im Vergleich zum monosilylierten Stickstoff, weil er elektronenreicher ist. Dieses läßt sich am ¹⁵N-NMR-Spektrum allgemein durch eine Hochfeldverschiebung des SiN-Stickstoffs im Vergleich zum NH-Stickstoff beobachten, vergleiche Verbindung **1**. Die PhSiMe₂-Gruppe als härtere Säure orientiert sich zum härteren NH-Stickstoff. Die dyotrope Umlagerung führt zum energetisch günstigeren Isomer **18** (Gleichung 29).

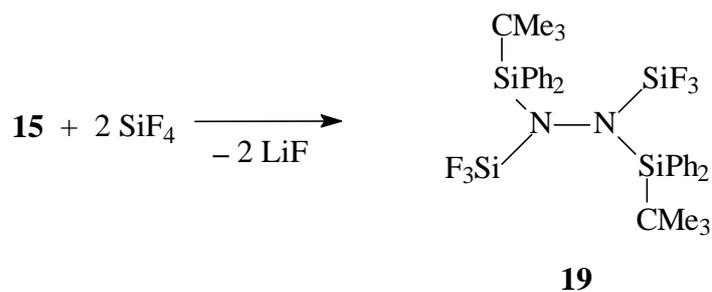


Gleichung 29

Quantenchemische Berechnungen werden zur Zeit bei Herrn Dr. S. Schmatz im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt. Der dyotrope Übergangszustand, der auch bei Hydrazinen sinnvoll erscheint [55], wird erst nach Beendigung der quantenchemischen Berechnungen energetisch betrachtet werden können.

2.5 Tetrakis(silyl)hydrazin

Die Kristallstruktur von Verbindung **15** ließ eine hohe Reaktivität dieses Hydrazids erwarten. Es zeigte sich jedoch, daß ausgehend von **15** drastische Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Tetrakis(silyl)hydrazinen erforderlich sind. **15** reagiert mit der doppelten Stoffmenge Tetrafluorsilan erst oberhalb von Raumtemperatur im Autoklaven zu **19** (Gleichung 30).

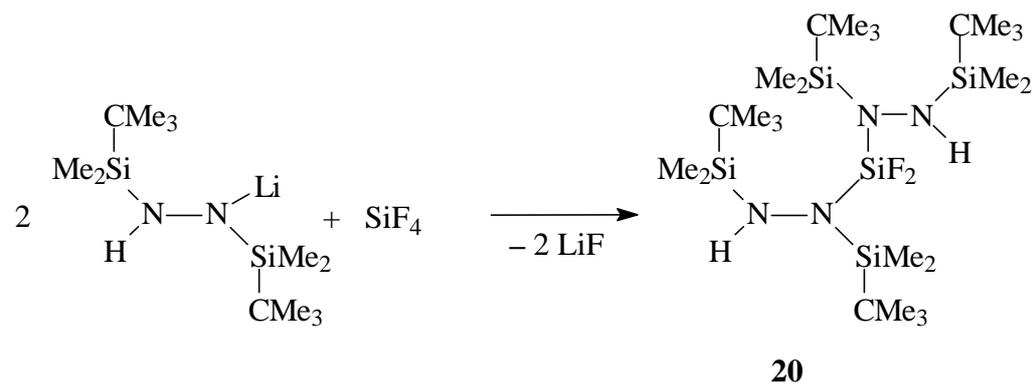


Gleichung 30

Wegen der sperrigen tert.-Butylsilylsubstituenten tritt keine Isomerenbildung auf. Es entsteht nur das N,N'-Bis(tert.-butyldiphenylsilyl)-N,N'-bis(trifluorsilyl)hydrazin **19**. Da diese Verbindung bei 180° C - ca. 30° über dem Schmelzpunkt - im Vakuum (0,01 mbar) zerfällt, läßt sie sich nicht destillieren. Durch Kristallisation wird **19** rein erhalten. **19** hat zwei SiF₃-Funktionen.

2.6 Bis(hydrazino)silan

Die Umsetzung von Tetrafluorsilan mit der bimolaren Menge lithiiertem Bis(tert.-butyldimethylsilyl)hydrazin führt zur Bildung des Bis(hydrazino)silans **20** (Gleichung 31).



Gleichung 31

Mit Hilfe der Kopplungen mit den Fluorkernen war eine eindeutige Zuordnung der ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Signale von Verbindung **20** möglich.

Verbindung **20** hat sowohl eine NH- als auch eine SiF- Funktion.

Molekülstruktur von **20** im Kristall

20 konnte nach Umkristallisation aus n-Hexan in Form farbloser Kristalle erhalten werden, die in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit kristallisieren.

Abb. 8 zeigt die zweite Molekülstruktur eines rein silylsubstituierten Bis(hydrazino)silans im Kristall. Diese bestätigt die aufgrund von NMR-Resultaten vorgeschlagene Struktur der Verbindung **20** aus Gleichung 31. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei identische Moleküle. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülen sind im Kristall nicht zu beobachten.

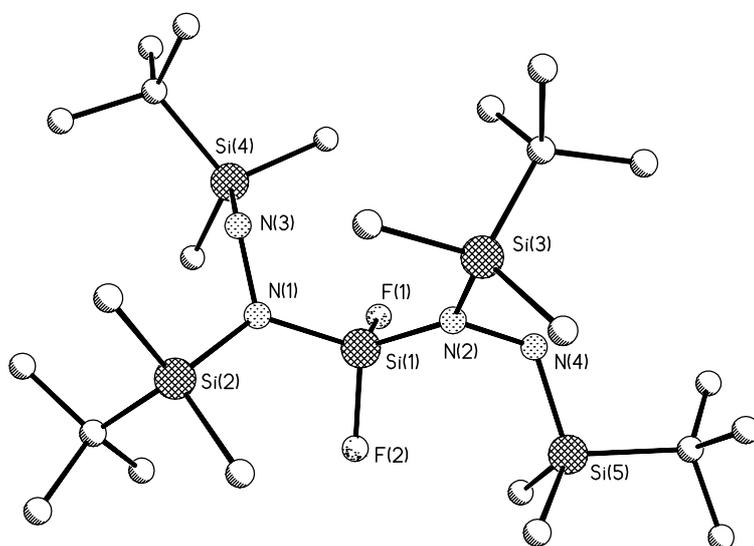


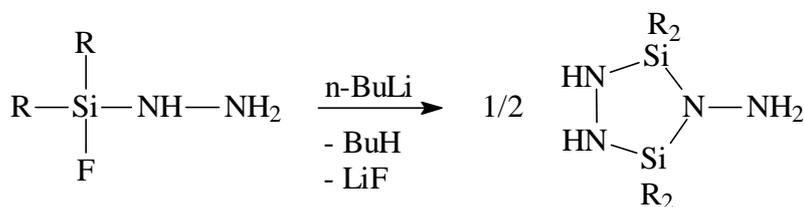
Abbildung 8 Molekülstruktur von Verbindung **20** im Kristall

Aufgrund starker Fehlorderungen können keine Aussagen über Bindungslängen und -winkel der Verbindung **20** gemacht und die NH-Protonen nicht frei verfeinert werden.

2.7 Isomerisierung von cyclischen Silylhydrazinen

Mono(silyl)hydrazine mit einer Halogenfunktion wurden erstmalig 1993 [25] durch Einsatz von Difluorsilanen isoliert. Die Lithiumderivate dieser Fluorsilylhydrazine spalten beim Erwärmen Lithiumfluorid ab und bilden fünf- oder sechsgliedrige Ringverbindungen.

Bis(diisopropylamino)fluorsilylhydrazin reagiert mit n-Butyllithium zum fünfgliedrigen Ring **21** (Gleichung 32) wie bei *Klingebiel et al.* beschrieben [20].



21: R = N(CHMe₂)₂

21

Gleichung 32

Molekülstruktur von **21** im Kristall

Durch Kristallisation aus n-Hexan/THF konnten Einkristalle des Disilatriazols **21** erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden.

Die Abb. 9 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **21** im Kristall.

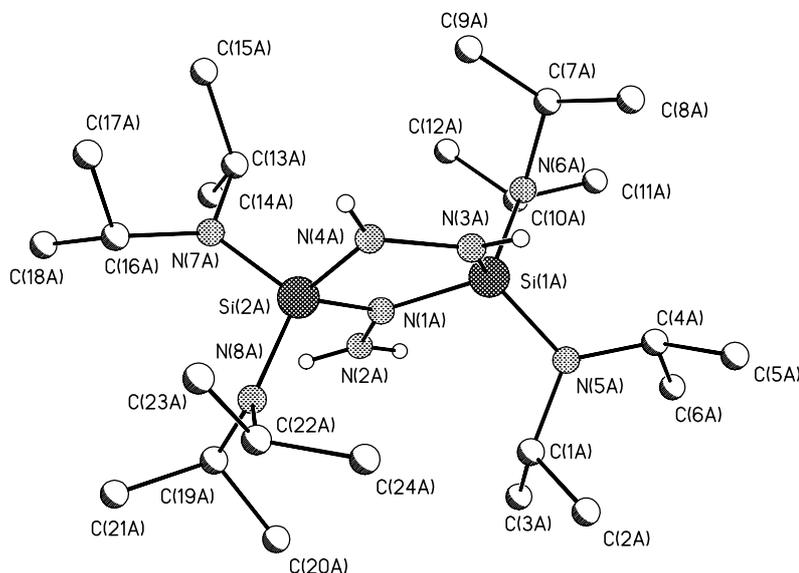


Abbildung 9 Molekülstruktur der Verbindung **21** im Kristall

Die Atome Si(1A), Si(2A), N(1A) und N(2A) bilden eine Ebene, die zur Ebene Si(1B), Si(2B), N(1B) und N(2B) einen Neigungswinkel von 34,8° besitzt. Die exocyclischen N–N-Abstände sind mit 142,3 pm ungewöhnlich kurz und ca. 2,5 pm kürzer als die endocyclischen

N–N-Abstände. Die N(1)-Atome sind planar umgeben. N(3) und N(4) haben in beiden Molekülen eine pyramidale Geometrie: $\Sigma N(3A) = 339,9^\circ$, $\Sigma N(4A) = 347,7^\circ$, $\Sigma N(3B) = 344,6^\circ$, $\Sigma N(4B) = 338,0^\circ$.

Tabelle 6 gibt ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] der Verbindung **21** wieder.

N(1A)-N(2A)	142,3(5)	N(1A)-Si(2A)	172,4(4)
N(1A)-Si(1A)	174,0(4)	Si(1A)-N(5A)	171,5(4)
Si(1A)-N(6A)	171,6(3)	Si(1A)-N(3A)	174,7(4)
N(3A)-N(4A)	145,4(5)	Si(2A)-N(8A)	171,5(3)
Si(2A)-N(7A)	171,6(3)	Si(2A)-N(4A)	173,9(4)
N(1B)-N(2B)	142,8(5)	N(1B)-Si(2B)	172,5(4)
N(1B)-Si(1B)	172,7(3)	Si(1B)-N(6B)	171,3(3)
Si(1B)-N(5B)	171,7(4)	Si(1B)-N(3B)	174,8(4)
N(3B)-N(4B)	144,4(5)	N(5B)-C(1B)	147,4(6)
Si(2B)-N(8B)	171,4(3)	Si(2B)-N(7B)	171,6(3)
Si(2B)-N(4B)	175,6(4)		
N(2A)-N(1A)-Si(2A)	120,9(3)	N(2A)-N(1A)-Si(1A)	122,5(3)
Si(2A)-N(1A)-Si(1A)	116,6(2)	N(5A)-Si(1A)-N(6A)	108,48(17)
N(5A)-Si(1A)-N(1A)	113,22(18)	N(6A)-Si(1A)-N(1A)	114,92(17)
N(5A)-Si(1A)-N(3A)	112,35(18)	N(6A)-Si(1A)-N(3A)	111,88(17)
N(1A)-Si(1A)-N(3A)	95,63(18)	N(4A)-N(3A)-Si(1A)	113,9(3)
N(8A)-Si(2A)-N(7A)	108,41(17)	N(8A)-Si(2A)-N(1A)	115,19(18)
N(7A)-Si(2A)-N(1A)	112,60(17)	N(8A)-Si(2A)-N(4A)	111,24(18)
N(7A)-Si(2A)-N(4A)	113,30(18)	N(1A)-Si(2A)-N(4A)	95,81(18)
N(3A)-N(4A)-Si(2A)	114,8(3)	N(2B)-N(1B)-Si(2B)	121,0(3)
N(2B)-N(1B)-Si(1B)	122,5(3)	Si(2B)-N(1B)-Si(1B)	116,5(2)
N(6B)-Si(1B)-N(5B)	108,28(17)	N(6B)-Si(1B)-N(1B)	115,09(17)
N(5B)-Si(1B)-N(1B)	112,91(17)	N(6B)-Si(1B)-N(3B)	111,89(17)
N(5B)-Si(1B)-N(3B)	112,41(19)	N(1B)-Si(1B)-N(3B)	95,96(17)
N(4B)-N(3B)-Si(1B)	115,0(3)	N(8B)-Si(2B)-N(7B)	108,21(17)
N(8B)-Si(2B)-N(1B)	115,01(17)	N(7B)-Si(2B)-N(1B)	112,68(17)
N(8B)-Si(2B)-N(4B)	111,82(18)	N(7B)-Si(2B)-N(4B)	112,56(18)
N(1B)-Si(2B)-N(4B)	96,31(17)	N(3B)-N(4B)-Si(2B)	113,9(3)

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] der Verbindung **21**

21 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Im Kristall bilden die fünfgliedrigen Ringe entlang der kristallographischen α -Achse Ketten aus (wie in der Abb. 10 zu sehen); die benachbarten N-Atome haben Abstände in der Größe von Wasserstoffbrückenbindungen, die Geometrie der $N-H\cdots H-N$, bzw. $NH_2\cdots H_2N$ erlaubt aber nicht das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen.

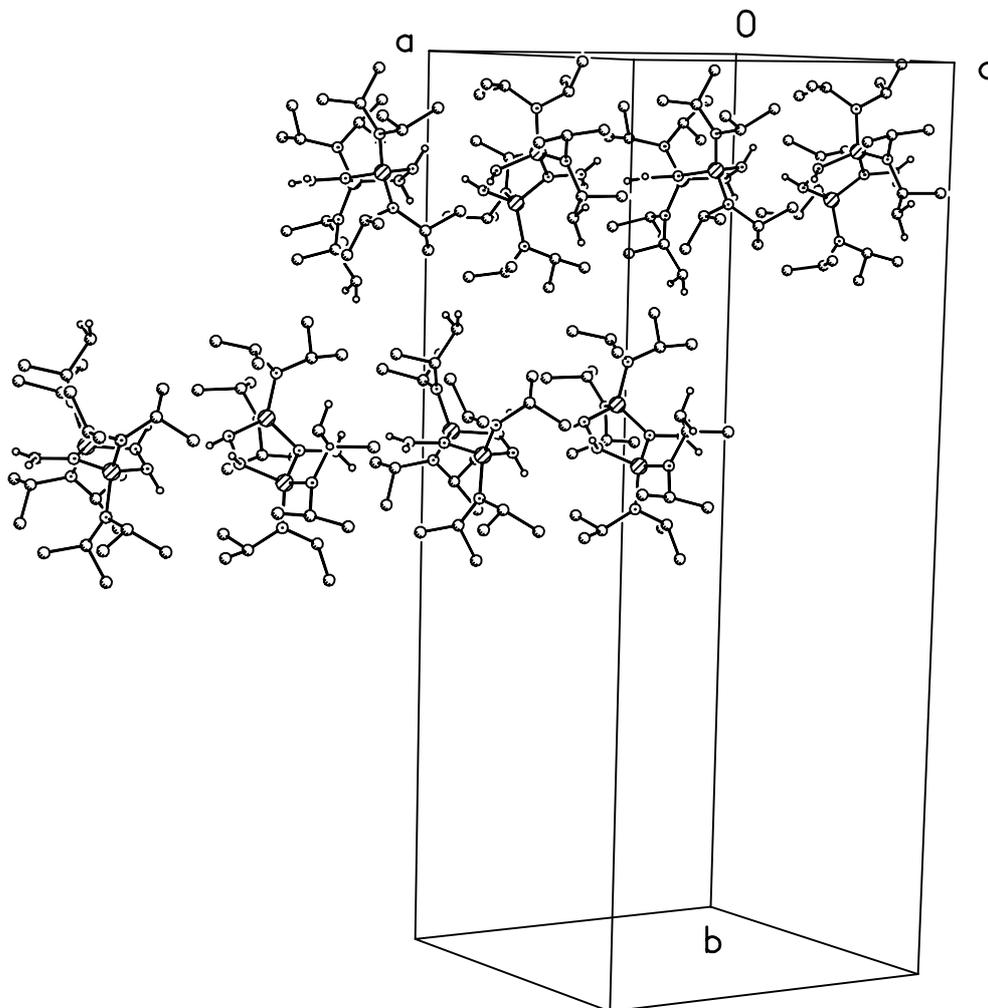
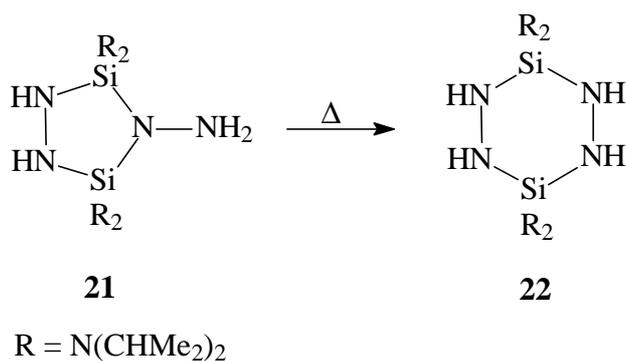


Abbildung 10 Kristallstruktur von **21**

Das Strukturisomer des Disilatriazols **21** ist der thermodynamisch stabilere, sechsgliedrige Silylhydrazin-Ring **22** (Gleichung 33).



Gleichung 33

Wird **21** in siedendem n-Hexan gelöst und erneut auskristallisiert oder kurze Zeit oberhalb des Schmelzpunktes (184°C) getempert, entsteht in einer Expansionsreaktion **22** wie es bei Klingebiel *et al.* beschrieben [15,16].

Molekülstruktur von **22** im Kristall

22 kristallisiert aus n-Hexan in einer Twistkonformation mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit in der Raumgruppe P2₁/c mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Die Abb. 11 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **22** im Kristall.

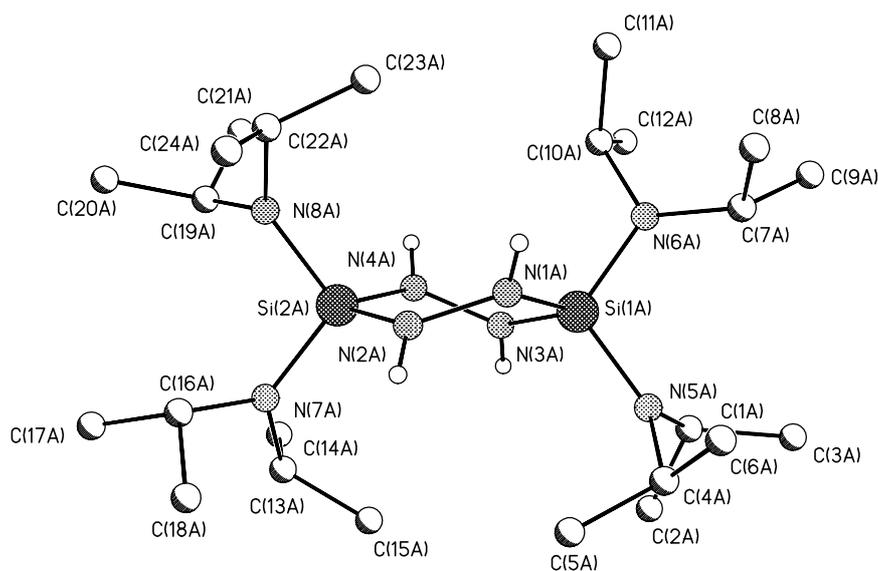


Abbildung 11 Molekülstruktur von Verbindung **22** im Kristall (eines der zwei Moleküle)

Zwischen den Molekülen existieren im Kristall keine Wechselwirkungen. Die Winkelsummen der Isopropylstickstoffatome betragen zwischen $359,2^\circ$ bis $360,0^\circ$. Sie sind somit planar umgeben. Für die NH-Einheiten werden folgende Winkelsummen gefunden: $\Sigma N1A = 354,2^\circ$, $N1B = 356,4^\circ$, $N2A = 354,8^\circ$, $N2B = 354,0^\circ$, $N3A = 355,9^\circ$, $N3B = 352,2^\circ$, $N4A = 354,1^\circ$, $N4B = 354,4^\circ$. Sie sind somit nicht exakt planar umgeben. Die N–N-Abstände sind mit 143,1 pm bis 143,9 pm im erwarteten Bereich.

Tabelle 7 gibt ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] der Verbindung **22** wieder.

Si(1A)-N(5A)	172,2(2)	Si(1A)-N(6A)	172,4(2)
Si(1A)-N(1A)	172,4(2)	Si(1A)-N(3A)	172,5(2)
Si(2A)-N(8A)	172,2(2)	Si(2A)-N(2A)	172,3(2)
Si(2A)-N(4A)	172,4(2)	Si(2A)-N(7A)	172,9(2)
N(1A)-N(2A)	143,3(3)	N(3A)-N(4A)	143,7(3)
Si(1B)-N(1B)	171,7(2)	Si(1B)-N(5B)	171,7(2)
Si(1B)-N(6B)	172,0(2)	Si(1B)-N(3B)	173,3(2)
Si(2B)-N(2B)	171,5(2)	Si(2B)-N(7C)	171,6(11)
Si(2B)-N(8B)	171,9(2)	Si(2B)-N(4B)	172,5(2)
Si(2B)-N(7B)	173,3(3)	N(1B)-N(2B)	143,8(3)
N(3B)-N(4B)	143,0(3)		
N(5A)-Si(1A)-N(6A)	108,92(10)	N(5A)-Si(1A)-N(1A)	115,71(10)
N(6A)-Si(1A)-N(1A)	107,53(10)	N(5A)-Si(1A)-N(3A)	108,44(10)
N(6A)-Si(1A)-N(3A)	112,63(10)	N(1A)-Si(1A)-N(3A)	103,63(10)
N(8A)-Si(2A)-N(2A)	115,20(10)	N(8A)-Si(2A)-N(4A)	108,30(10)
N(2A)-Si(2A)-N(4A)	103,82(10)	N(8A)-Si(2A)-N(7A)	105,85(11)
N(2A)-Si(2A)-N(7A)	109,08(11)	N(4A)-Si(2A)-N(7A)	114,89(11)
N(2A)-N(1A)-Si(1A)	122,61(16)	N(1A)-N(2A)-Si(2A)	121,39(16)
N(4A)-N(3A)-Si(1A)	120,66(15)	N(3A)-N(4A)-Si(2A)	121,53(15)
N(2B)-N(1B)-Si(1B)	122,02(17)	N(1B)-N(2B)-Si(2B)	120,44(16)
N(4B)-N(3B)-Si(1B)	120,14(17)	N(3B)-N(4B)-Si(2B)	120,18(17)

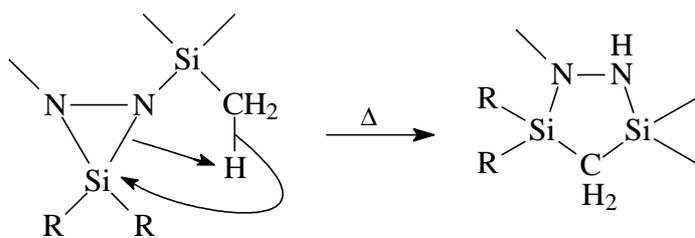
Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] der Verbindung **22**

Mit den Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **21** und **22** konnten erstmal Kristallstrukturen zwei isomere Silylhydrazin-Ringe erhalten und die Ringexpansion strukturell bewiesen werden.

2.8 Silylgruppen-Insertionen in die N-N-Bindung

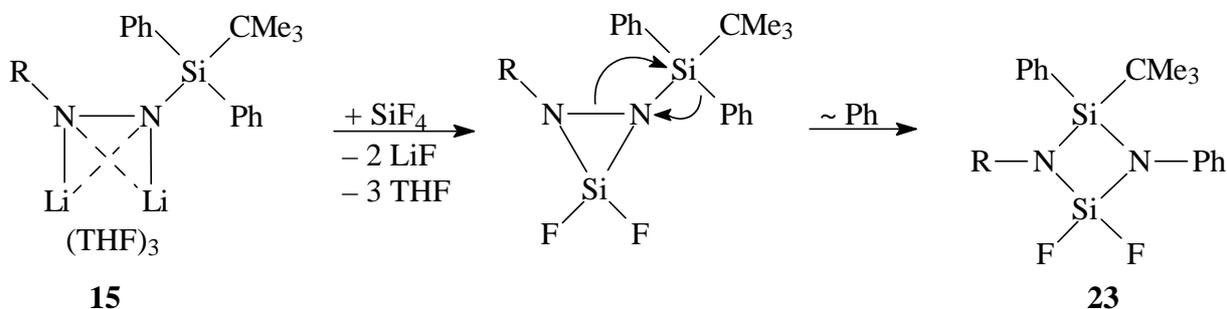
U. Klingebiel *et al.* konnten in den letzten Jahren in der Reaktion lithierter Bis(silyl)hydrazide mit Difluorboranen dreigliedrige BN_2 -Ringe [56,57] und mit Di-tert.-butyldifluorsilan einen dreigliedrigen SiN_2 -Ring synthetisieren [58]. Während eine BN_2 -Ringverbindung röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte, war dies bei der glasig erstarrenden SiN_2 -Verbindung nicht möglich. Im BN_2 -Ring wurde mit 168 pm [56] die längste ($\text{SiN}-\text{NSi}$)-Einfachbindung gemessen.

Dies erklärt, daß die Darstellung von Diazasilacyclopropanen häufig unter N-N-Bindungsspaltung zur Produktbildung von Diaminosilanen [58] oder unter Ringexpansion zu 1,2-Diaza-3,5-disilacyclopentanen [20] führt [Gleichung 34].



Gleichung 34

Ausgehend vom Dilithiumderivat des N,N'-Bis(tert-butyldiphenylsilyl)hydrazins **15** und Tetrafluorsilan wurde das Cyclodisilazan **23** isoliert (Gleichung 35). **23** entsteht im Autoklaven oberhalb von Raumtemperatur, da bei tiefen Temperaturen (-70°C bis -20°C) das Dilithiumhydrazid nicht mit SiF_4 reagiert.

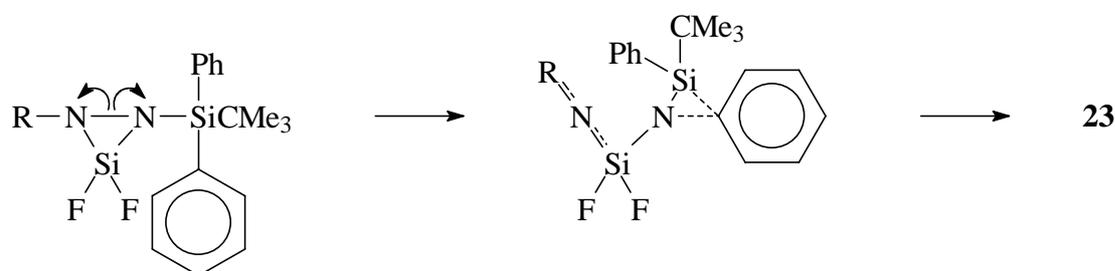


Gleichung 35

Die Fluorkerne der Verbindung **23** sind chemisch nicht äquivalent und spalten im ^{19}F -NMR-Spektrum zu zwei Dubletts bei $\delta = 31,01$ ppm und bei $\delta = 33,34$ ppm mit einer sehr großen $^2J_{\text{FF}}$ -Kopplung von 89,3 Hz auf (AB-System).

Als Reaktionsmechanismus kann die primäre Bildung des dreigliedrigen 1,2-Diazasilacyclopropans angenommen werden, das sich durch den Einschub einer Me_3CSiPh -Einheit in die N–N-Bindung und die Wanderung einer Phenylgruppe vom Silicium- zum Stickstoffatom stabilisiert.

Quantenchemische Berechnungen, auf die im Kapitel 2.9 eingegangen wird, zeigen, daß die Spaltung der N–N-Bindung zuerst zur Phenylgruppewanderung führt. Erst nach Bruch der Si–C-Bindung der Phenylgruppe findet die Si–N-Bindungsbildung statt (Gleichung 36).



Gleichung 36

Damit konnte die erste Silylgruppeninsertion in eine N–N-Bindung gezeigt werden.

Molekülstruktur von Verbindung **23** im Kristall

23 kristallisiert aus n-Hexan in Form von farblosen Kristallen der Raumgruppe $P2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Kristalle können röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

Die Abb. 12 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **23** im Kristall.

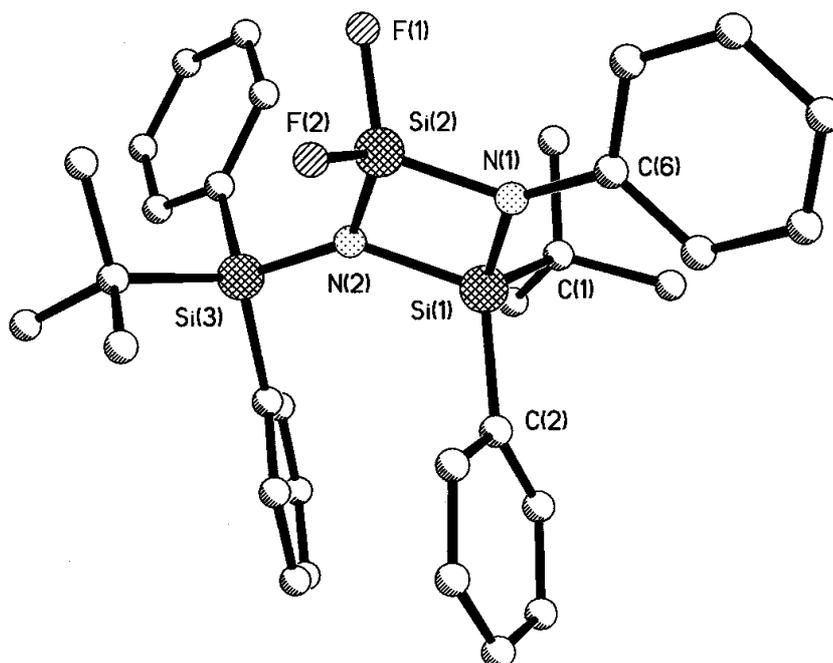


Abbildung 12 Molekülstruktur von Verbindung **23** im Kristall

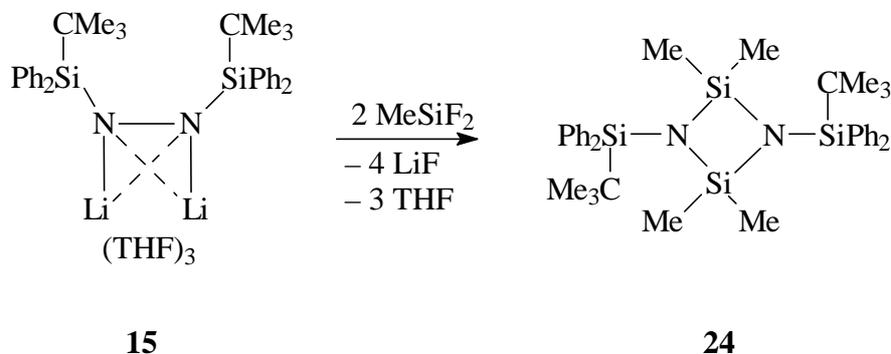
Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse bildet **23** im Kristall einen planaren, viergliedrigen Ring. Die N-Atome haben Winkelsummen von 360° . Der elektronenziehende Effekt der SiF_2 -Gruppe bewirkt ausgehend vom Si(2)-Atom zwei kurze Si–N-Bindungen ($\text{Si}(2)\text{--N}(1) = 169,2 \text{ pm}$, $\text{Si}(2)\text{--N}(2) = 170,4 \text{ pm}$). Mit Ausnahme des $\text{N}(1)\text{--Si}(1)\text{--N}(2)$ -Winkels ($86,1^\circ$) sind die Ringinnenwinkel größer als 90° .

Die Tabelle 8 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **23** wieder.

Si(1)–N(1)	176,1(4)	N(1)–Si(1)–N(2)	86,1(2)
Si(1)–N(2)	179,1(4)	C(6)–N(1)–Si(2)	134,2(3)
F(1)–Si(2)	157,9(4)	C(6)–N(1)–Si(1)	133,7(3)
N(1)–C(6)	141,1(6)	Si(2)–N(1)–Si(1)	92,1(2)
N(1)–Si(2)	169,2(4)	N(1)–Si(2)–N(2)	91,1(2)
Si(2)–F(2)	157,6(3)	Si(2)–N(2)–Si(3)	136,8(3)
Si(2)–N(2)	170,4(4)	Si(2)–N(2)–Si(1)	90,7(2)
N(2)–Si(3)	174,4(4)	Si(3)–N(2)–Si(1)	132,5(2)

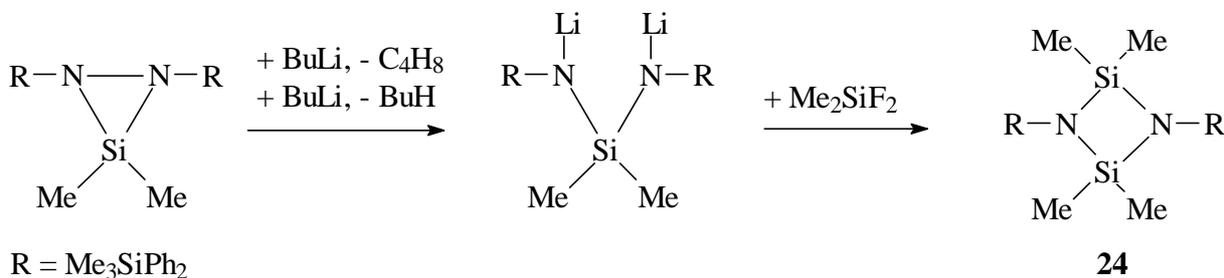
Tabelle 8 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] der Verbindung **23**

Wird **15** mit der bimolaren Menge Difluordimethylsilan umgesetzt, so entsteht das Cyclodisilazan **24**.



Gleichung 37

Als Reaktionsmechanismus wird die primäre Bildung des dreigliedrigen 1,2-Diazasilacyclopropane angenommen. Unter Spaltung der N-N-Bindung als schwächste Bindung führt die vermutlich radikalische Reaktion vom dreigliedrigen Ring mit n-Butyllithium unter Abspaltung von n-Butan und n-Buten zu einem dilithiierten Bis(amino)silan [59]. Dieses bildet anschließend mit Difluordimethylsilan das Cyclodisilazan **24**. Die Gleichung 38 zeigt einen möglichen Mechanismus.



Gleichung 38

Molekülstruktur von Verbindung **24** im Kristall

Von **24** konnten farblose Kristalle erhalten werden, die in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit vorliegen. Abb. 13 zeigt die Molekülstruktur der Röntgenstrukturanalyse von **24** im Kristall.

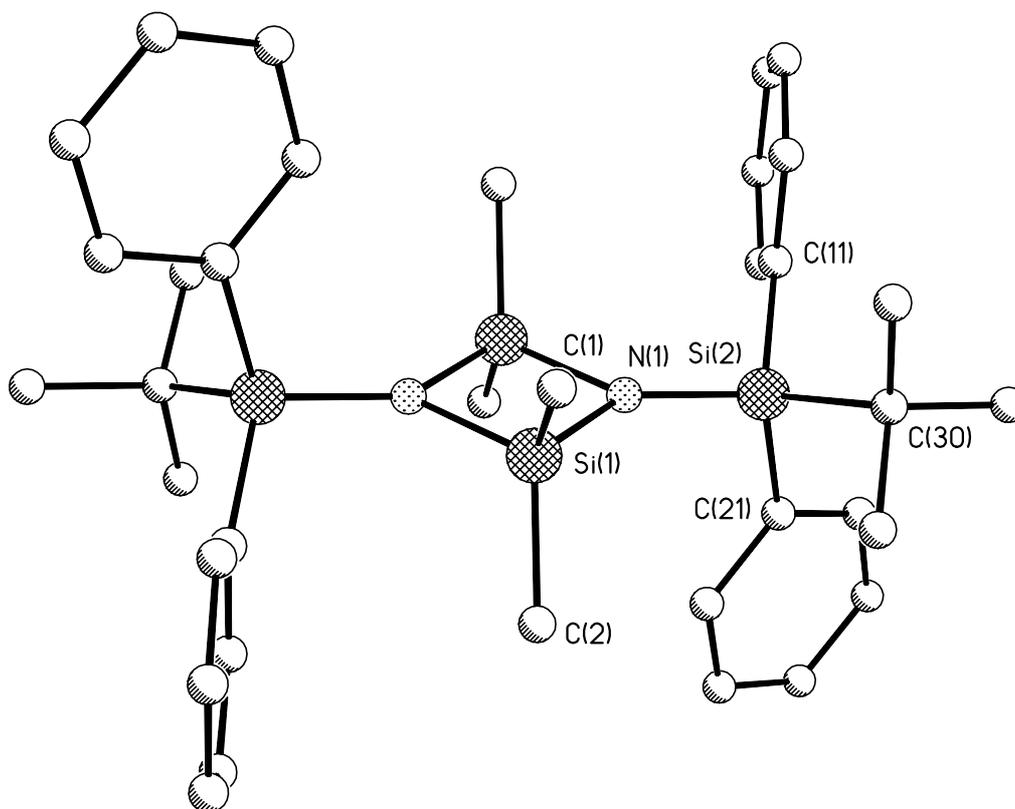


Abbildung 13 Molekülstruktur von Verbindung **24** im Kristall

Die Röntgenstruktur zeigt einen planaren, viergliedrigen Ring. Die Stickstoffatome sind mit einer Winkelsumme von 360° planar umgeben. Die Ringinnenwinkel am Silicium sind kleiner als 90° ($\text{N}(1)\text{-Si}(1)\text{-N}(1)\#1 = 89.81^\circ$), die am Stickstoff größer ($\text{Si}(1)\text{-N}(1)\text{-Si}(1)\#1 = 90.19^\circ$). Die endocyclischen Si-N-Bindungen haben mit 174.5 pm einen größeren Abstand als die exocyclischen mit 172.2 pm.

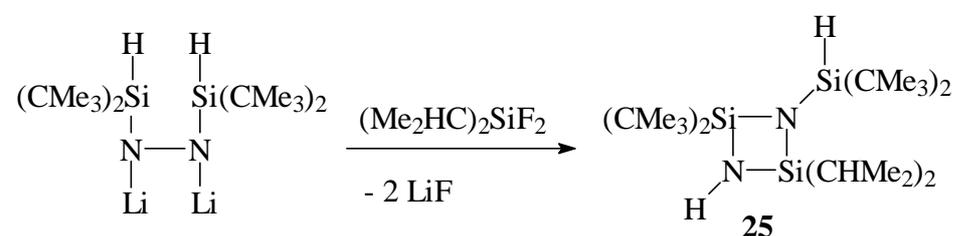
Tabelle 9 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder.

Si(1)-N(1)	174.54(16)	N(1)-Si(1)-N(1)#1	89.81(8)
Si(1)-N(1)#1	174.56(16)	Si(2)-N(1)-Si(1)	142.59(10)
N(1)-Si(2)	172.19(16)	Si(2)-N(1)-Si(1)#1	126.77(9)
N(2)-Si(4)	171.81(16)	Si(1)-N(1)-Si(1)#1	90.19(8)
N(2)-Si(3)	174.50(16)	Si(4)-N(2)-Si(3)	142.10(9)

N(2)-Si(3)#2	175.72(16)	Si(4)-N(2)-Si(3)#2	127.17(9)
		Si(3)-N(2)-Si(3)#2	90.65(8)
		N(2)-Si(3)-N(2)#2	89.35(8)

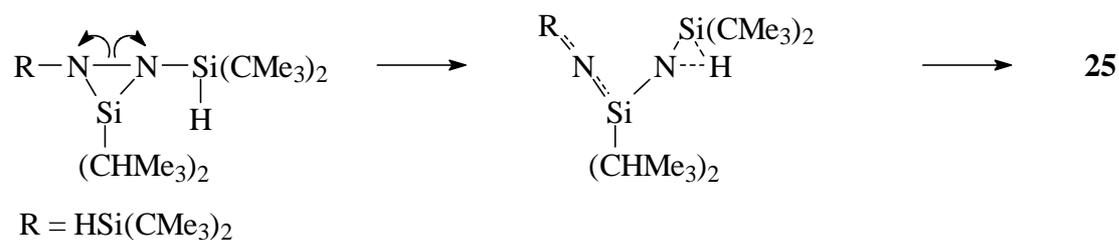
Tabelle 9 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung **24**

Die Umsetzung vom Dilithiumderivat **16** mit Difluordiisopropylsilan in Hexan/THF führt zur Bildung des Cyclodisilazans **25** (Gleichung 39).



Gleichung 39

Analog zu Verbindung **23** kann als Mechanismus die Bildung eines dreigliedrigen Ringes als primäres Produkt angenommen werden. Nach Spaltung der schwachen N-N-Bindung kommt es zu einer starken Wechselwirkung eines der SiH-Protonen mit dem angrenzenden Stickstoffatom. Die Wechselwirkungen werden zur Bindung und die Si-H-Bindung wird gespalten. Anschließend führt die Bildung der neuen Si-N-Bindung zur stabileren Verbindung **25** (Gleichung 40).



Gleichung 40

2.9 Quantenchemische Berechnungen der Si-Insertion in die N-N-Bindung

Für eine weitere Unterstützung und mechanistische Erklärung der experimentellen Ergebnisse wurden von Dr. S. Schmatz (Abteilung für theoretische Chemie im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen) quantenchemische Berechnungen für die Isomerisierung vom SiN₂-dreigliedrigen Ring zum viergliedrigen Cyclodisilazan durch Si-Einschub in die N-N-Bindung durchgeführt (vergl. Kapitel 2.8).

Es wurde das Programmpaket Gaussian 94 verwendet [60].

Die Strukturen und Übergangszustände wurden nach SCF-Methode unter Verwendung des 6-31G*-Basissatzes optimiert und mit Hilfe der Dichtefunktionsmethode (DFT) unter Verwendung der drei-Parameter-Hybrid-Methode von Becke verfeinert. Dabei wurde das LYP-Funktional (B3LYP) und wiederum der 6-31G* Basissatz verwendet. Frequenzberechnungen wurden benötigt, um stationäre Punkte wie Sattelpunkte oder lokale Minima zu charakterisieren. Die Übergangsstrukturen wurden durch Verwendung der TS-Routine in Gaussian 94 (IRC) ermittelt. Zunächst wurden die Strukturen mit H-Atomen als Substituenten bestimmt und die Nullpunktsenergie berechnet. Strukturen mit Methylgruppen erfordern einen wesentlich höheren Rechenaufwand. Diese Rechnungen sind noch nicht abgeschlossen. Jedoch läßt sich anhand der bisherigen Resultate sagen, daß die Substitution von H nach Me keinen qualitativen Unterschied bringen wird. Die vorläufigen Ergebnisse legen für den dreigliedrigen Ring C_{2v}-Symmetrie, für den viergliedrigen Ring C_s-Symmetrie zugrunde. Tatsächlich haben die Moleküle jedoch die niedrigere C₂- bzw. C₁-Symmetrie. Der Übergangszustand hat in den bisherigen Rechnungen C_s-Symmetrie, die aber vermutlich noch erniedrigt wird.

Der Mechanismus zur Bildung des thermodynamisch günstigeren viergliedrigen Ringes (**C**) ausgehend von dem dreigliedrigen (**A**) wird über einen frühen Übergangszustand (**B**) formuliert (Abb. 14). Als Substituenten werden Trimethylsilylgruppen verwendet, die sich thermodynamisch nicht von den eingesetzten voluminöseren Gruppierungen unterscheiden.

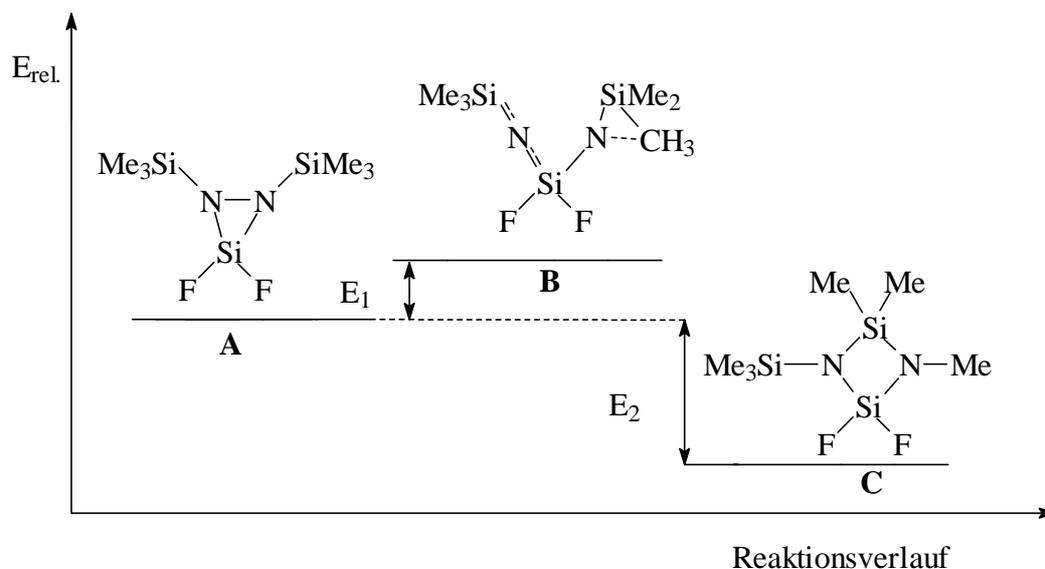


Abbildung 14 Energiediagramm der Zustände **A**, **B** und **C**

Der dreigliedrige Ring **A** besteht aus einem gleichschenkligen SiN_2 -Dreieck mit einem Si-N-Bindungsabstand von 169 pm. Die N-N-Bindung ist mit 172 pm stark gestreckt. Die Stickstoffatome sind nicht planar umgeben, der Diederwinkel $\text{Si}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)\text{-Si}(2)$ beträgt 128° . Die $\text{Si}(2)\text{-N-Si}$ -Bindungswinkel an den beiden Stickstoffatomen betragen 132° (Abb. 15).

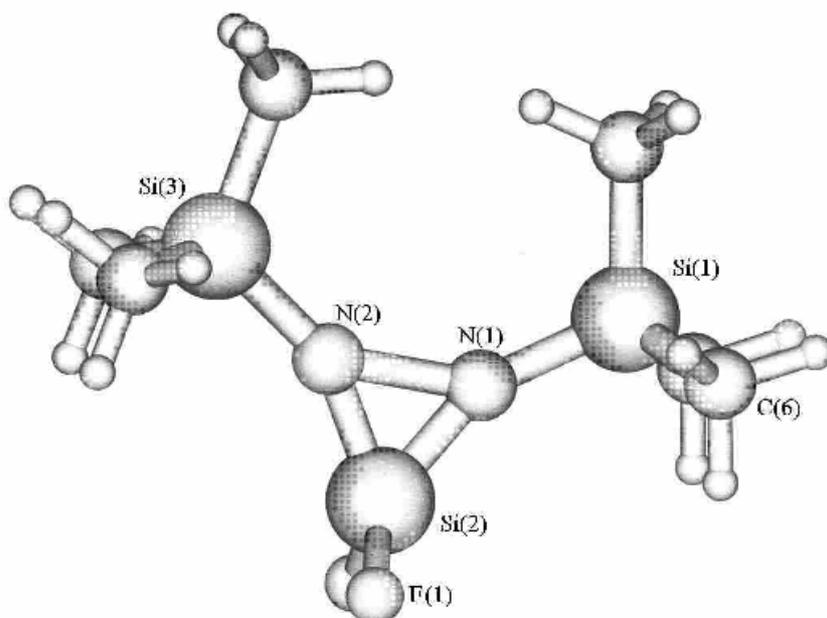


Abbildung 15 Quantenchemisch berechnete Struktur des dreigliedrigen Rings **A**

Der frühe Übergangszustand **B** liegt energetisch um $E_1 \cong 30$ kcal/mol über dem des dreigliedrigen Rings.

Die N-N-Bindung, die in **A** die schwächste Bindung darstellt, ist gebrochen, der Abstand der Stickstoffatome beträgt 258 pm gegenüber 172 pm in **A**. Die beiden Si-N-Si-Bindungswinkel haben sich deutlich vergrößert. Der Si(2)-N(2)-Si(3) weist mit ca. 180° Linearität auf. Der Si(2)-N(1)-Si(1) ist größer als 180° , und damit jenseits der Linearität. Das Stickstoffatom N(1) mit der nichtlinearen SiNSi-Anordnung tritt in starke Wechselwirkung mit dem Kohlenstoffatom C(6) der Si(1) gebundenen Methylgruppe, wodurch sich der Si-C-Abstand von 191 pm auf 201 pm verlängert (Abb. 16).

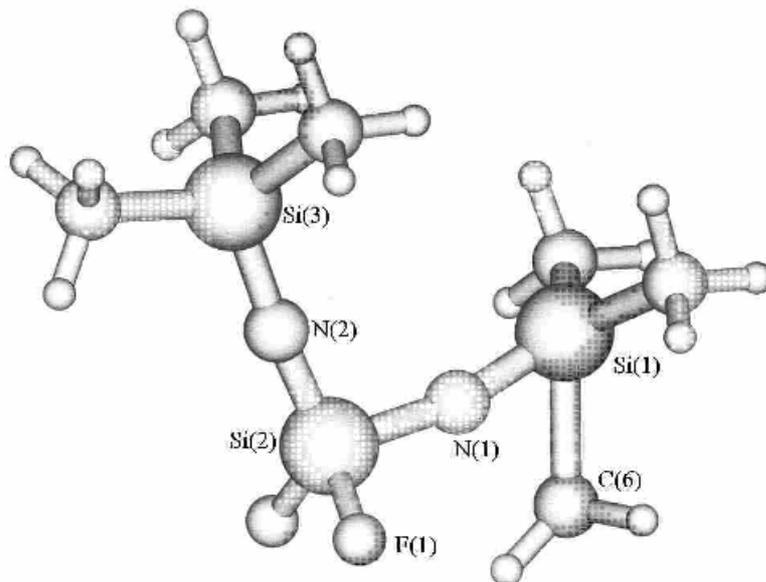


Abbildung 16 Quantenchemisch berechnete Struktur des frühen Übergangszustandes **B**

Die Si(1)-C(6)-Bindung bricht und es entsteht eine N(1)-C(6)-Bindung. Der Si(2)-N(1)-Si(1)-Winkel verkleinert sich so weit, bis es zu einem Si(1)-N(2)-Kontakt kommt, wobei sich der Si(3)-N(2)-Si(2)-Winkel verringert. Die Verkürzung des Si(1)-N(2)-Kontakts auf Einfachbindungsabstand mit 178 pm führt zur Bildung des viergliedrigen Rings **C** (vergl. Abb. 17). Der Energiegewinn beträgt im Vergleich zum dreigliedrigen Ring **A** $E_2 \cong 80$ kcal/mol.

Der viergliedrige Ring **C** besitzt eine planare Geometrie. Die Si(2)-N-Bindungen sind kürzer als die Si(1)-Bindungen. Der transannulare N-N-Abstand beträgt 244 pm. Der transannulare Si-Si-Abstand beträgt 249 pm und ist in Abb. 17 als Si-Si-Wechselwirkung eingezeichnet ist. Die Ringinnenwinkel sind größer als 90° bis auf den N(1)-Si(1)-N(2)-Winkel mit $86,9^\circ$.

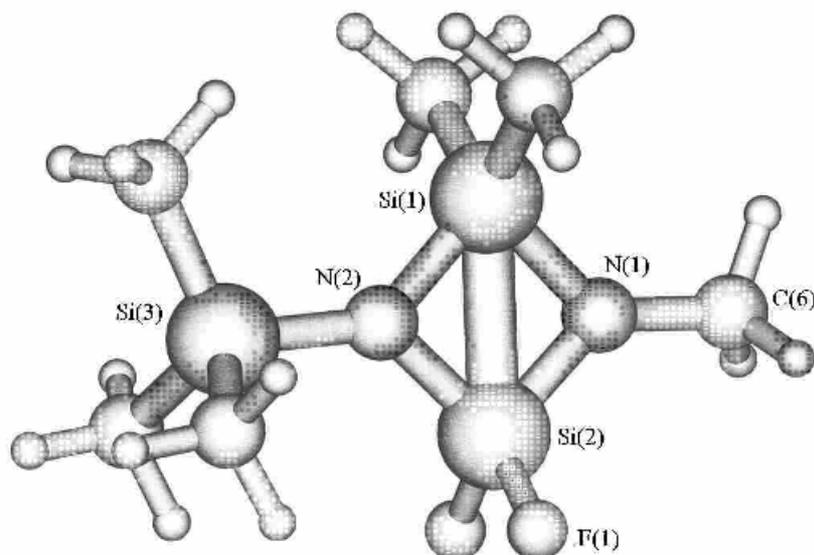


Abbildung 17 Quantenchemisch-berechnete Struktur vom viergliedrigen Ring C

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **A**, **B**, **C** und von der Verbindung **23** werden in Tabelle 10 gegenübergestellt.

	A (theor.)	B (theor.)	C (theor.)	Verb. 23 (exp.)
N(1)-N(2)	168,8	258,3	-	-
Si(1)-N(1)	175,4	163,2	177,0	176,1
Si(1)-N(2)	-	-	177,7	179,1
Si(2)-N(1)	166,5	175,6	171,0	169,2
Si(2)-N(2)	166,5	159,9	172,0	170,4
Si(3)-N(2)	175,4	169,0	175,6	174,4
Si(2)-F(1)	159,5	161,3	160,9	157,9
N(1)-C(6)	-	-	145,5	141,6
N(1)-Si(2)-N(2)	60,9	100,7	90,7	91,1
Si(1)-N(2)-Si(3)	204,6	166,0	137,4	132,5
Si(2)-N(1)-N(2)	59,5	-	-	-
Si(2)-N(1)-Si(1)	-	174,4	91,5	92,2
N(1)-Si(1)-N(2)	-	-	86,9	86,1
Si(1)-N(1)-Si(2)	-	-	90,9	90,6
C(6)-N(1)-Si(1)	-	-	134,0	133,7
C(6)-N(1)-Si(2)	-	-	134,5	134,2

Si(1)-Si(2) ¹	-	-	249,0	248,6
--------------------------	---	---	-------	-------

Tabelle 10 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **A**, **B**, **C** und von der Verbindung **23**

Der Vergleich der theoretischen mit den experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel zeigt für das Ringgerüst von **C** im Vergleich zu **21** gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen der Röntgenstrukturanalyse und der quantenchemischen Berechnung (z.B. Si(1)-N(1) = 177,0 pm im Vergleich zu 176,1 pm oder N(1)-Si(2)-N(2) = 90,7° im Vergleich zu 91,1°). Substituenteneffekte bewirken die geringe Abweichung der exocyclischen Bindungslängen und -winkel (z.B. Si(3)-N(2) = 175,6 pm im Vergleich zu 174,4 pm).

Zusammenfassend läßt sich schließen, daß auch die Fehler für die berechneten Strukturen **A** und **B** im Vergleich zu den experimentellen als sehr gering vorausgesetzt werden können [55].

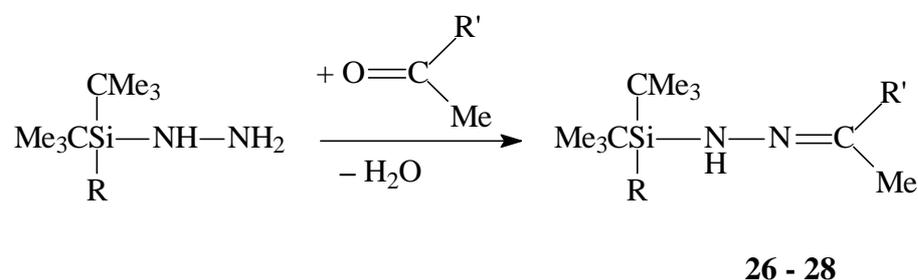
¹ transannularer Abstand

2.10 Von Mono(silyl)hydrazinen zu Silylhydrazonen und O-Silylpyrazolon

2.10.1 Silylhydrazone

Erst die Darstellung kondensationsstabiler Mono(silyl)hydrazine ermöglichte es, die klassische Hydrazonsynthese, die H₂O-Abspaltung aus Hydrazin und Carbonylverbindung, auf diese Verbindungen zu übertragen.

Das Mono(silyl)hydrazin **1** bzw. Di-tert.-butylphenylsilylhydrazin reagieren mit Ketonen, z.B. Dimethyl- oder tert.-Butylmethylketon, unter Wasserabspaltung zu den Hydrazonen **26** - **28** (Gleichung 41).



	26	27	28
R	Ph	Ph	CMe ₃
R'	CMe ₃	Me	Me

Gleichung 41

Eine Spaltung der Si–N-Bindung durch einen nucleophilen Angriff des gebildeten Wassers wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen (siedendes n-Hexan) nicht beobachtet.

NMR-Spektren der Hydrazone belegen, daß nur eines der beiden möglichen Isomere entsteht. Die jeweiligen Methylgruppen in den Verbindungen **27** und **28** sind chemisch nicht äquivalent. Sie lassen sich eindeutig zuordnen. Die Protonen der Methylgruppe in cis-Stellung zum NH-Stickstoff erscheinen im ¹H- bzw. im ¹³C-NMR-Spektrum weiter hochfeldverschoben, ähnlich wie in den Verbindungen **29** - **32**, bei denen noch genauer darauf eingegangen wird.

Molekülstruktur von **26** im Kristall

Aus n-Hexan kristallisiert bei Raumtemperatur **26** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit in Form farbloser, röntgentauglicher Kristalle. Abbildung 18 zeigt die Struktur von **26** im Kristall.

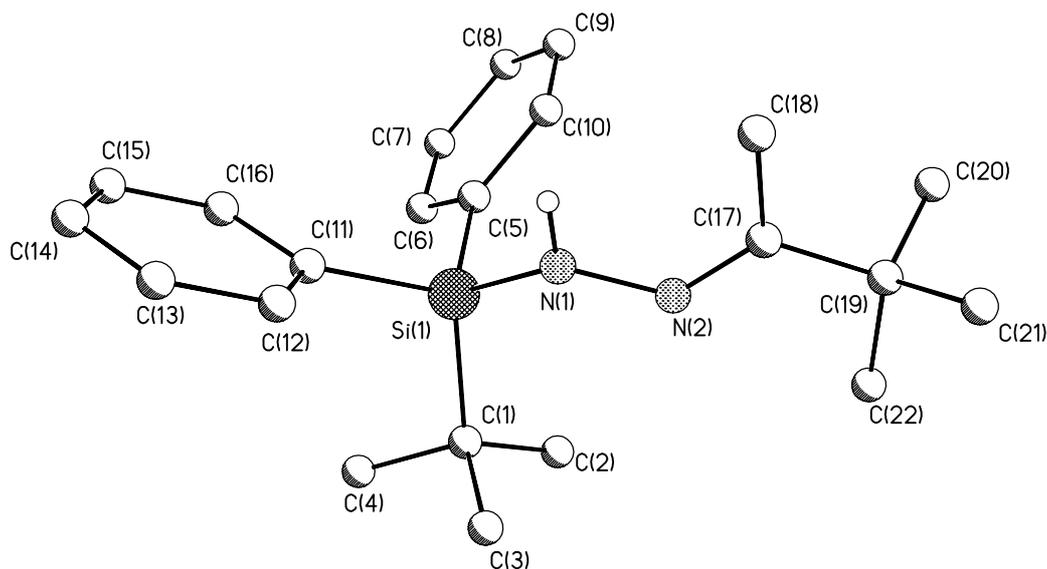


Abbildung 18: Molekülstruktur der Verbindung **26** im Kristall

26 ist das erste kristallstrukturanalytisch untersuchte acyclische N-Silylhydrazon.

Der NH-Stickstoff nimmt gegenüber der tert.-Butylgruppe $CCMe_3$ eine trans-Stellung ein. Der N–N-Abstand ist wie erwartet mit 140,1 pm kürzer als die in Hydrazinen oder einem Bis(hydrazonyl)silan [15, 61] gefundenen Abstände. N(1) ist mit einer Winkelsumme von $353,49^\circ$ nicht planar umgeben. Der Si–N–N=C-Torsionswinkel beträgt $152,76^\circ$.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 11 wiedergegeben.

Si(1)–N(1)	172,8(2)	N(2)–N(1)–Si(1)	115,1(1)
N(1)–N(2)	140,1(2)	N(2)–N(1)–H(1N)	118,0(13)
N(1)–H(1N)	84,9(14)	Si(1)–N(1)–H(1N)	119,4(13)
N(2)–C(17)	127,4(2)	C(17)–N(2)–N(1)	119,5(2)

Tabelle 11 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von Verbindung **26**

Molekülstruktur von **27** im Kristall

Farblose Einkristalle konnten aus n-Hexan von der Verbindung **27** erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (Abb. 19).

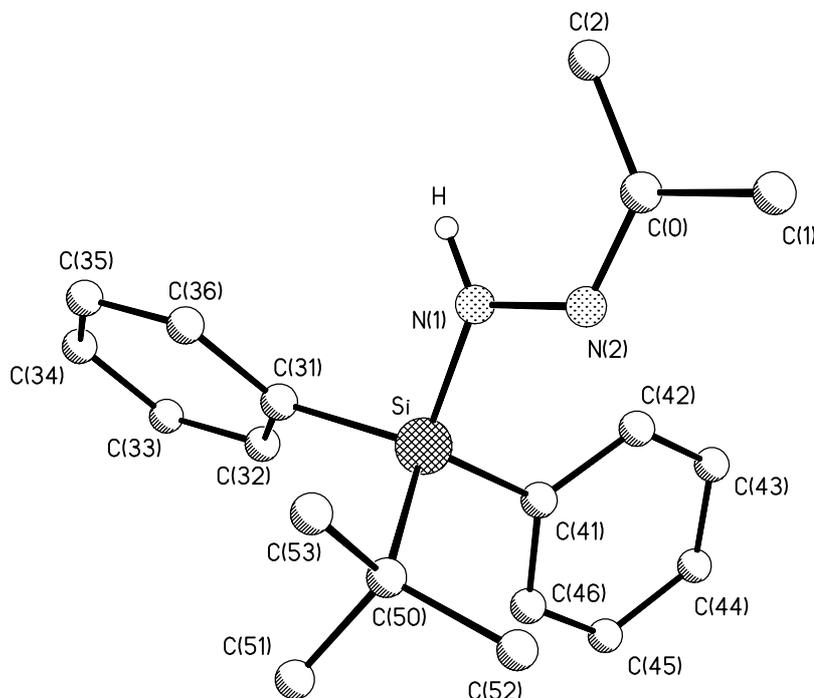


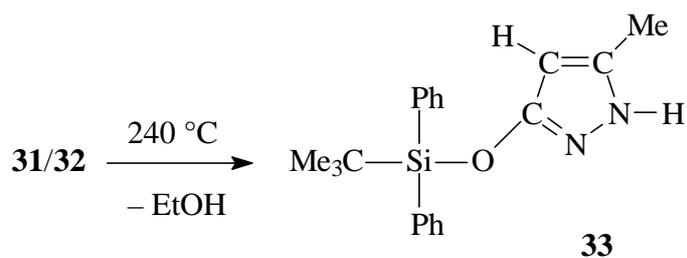
Abbildung 19 Molekülstruktur von Verbindung **27** im Kristall

27 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die N-N-Bindung ist mit 139,8 pm kürzer als die entsprechende in **26**. N(1) ist mit einer Winkelsumme von $356,4^\circ$ nicht planar umgeben. Der Si-N-N=C-Torsionswinkel beträgt $172,1^\circ$.

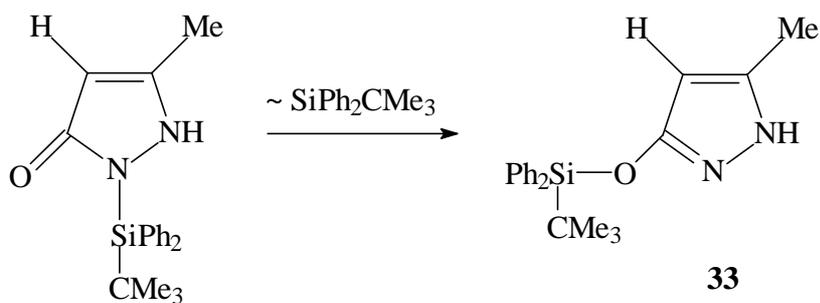
Die Tabelle 12 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder.

Si-N(1)	172,05(18)	C(0)-N(2)-N(1)	118,27(18)
N(2)-C(0)	127,9(3)	N(2)-N(1)-Si	117,47(13)
N(2)-N(1)	139,8(2)	N(2)-N(1)-H	118,0(16)
N(1)-H	89,7(16)	Si-N(1)-H	123,9(16)

Tabelle 12 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] der Verbindung **27**

*Gleichung 43*

Die CH-, OH- oder NH-Formen, die bei der Cyclisierung des Acetessigsäurephenylhydrazons erhalten werden, sind beim O-Silylpyrazolon **33** nicht nachweisbar. Bei der Bildung von **33** aus dem Isomerengemisch **31** und **32** nach Gleichung 3 muß es neben der Eliminierung von Ethanol, die zum Ringschluß führt, auch noch zu einer 1,3-Silylgruppenwanderung zum Carbonylsauerstoffatom kommen (Gleichung 44).

*Gleichung 44*

Da die Silicium-Sauerstoffbindung kürzer und somit stabiler als die Silicium-Stickstoffbindung ist, führt die Silylgruppenwanderung mit Bildung von **33** zu einem Energiegewinn.

Verbindung **33** ist ein hydrolysestabiler und gegen Sauerstoff unempfindlicher Feststoff. Er wird zur Zeit auf seine pharmakologische Wirkung von der Firma BASF in Ludwigshafen getestet.

Abb. 20 zeigt die Röntgenstruktur der Verbindung **35**.

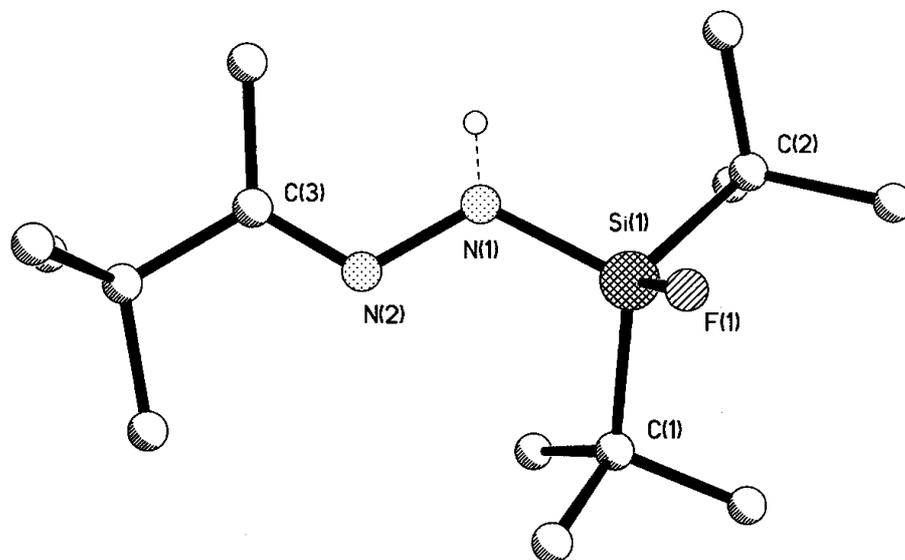


Abbildung 20 Molekülstruktur von Verbindung **36** im Kristall

Mit **36** wurde erstmals ein fluorhaltiges Silylhydrazon röntgenkristallographisch untersucht.

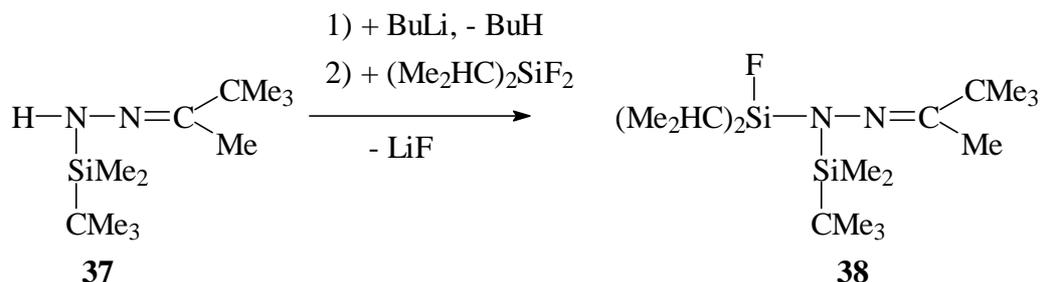
Der N-N-Abstand ist mit 140,0 pm erwartungsgemäß kurz, analog den Strukturen der Verbindungen **26** und **27**. N(1) ist mit einer Winkelsumme von 359,9° planar. Die Si-N-Bindung ist im Bereich einer Einfachbindung. Der Torsionswinkel Si-N-N-C beträgt 173,9°.

Tabelle 13 gibt ausgewählte Bindungslängen und-winkel wieder.

Si(1)-F(1)	160,7(2)	N(2)-N(1)-Si(1)	120,9(2)
Si(1)-N(1)	171,1(2)	C(3)-N(2)-N(1)	118,7(2)
N(1)-N(2)	140,0(3)	H(1a)-N(1)-Si(1)	121,3(2)
N(2)-C(3)	127,9(3)	N(2)-N(1)-H(1a)	117,7(2)

Tabelle 13 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und-winkel [°] der Verbindung **35**

Wird **37** mit n-Butyllithium metalliert und anschließend mit Difluordiisopropylsilan versetzt, so entsteht unter Lithiumfluoridabspaltung das Bis(silyl)hydrazon **38** (Gleichung 46).

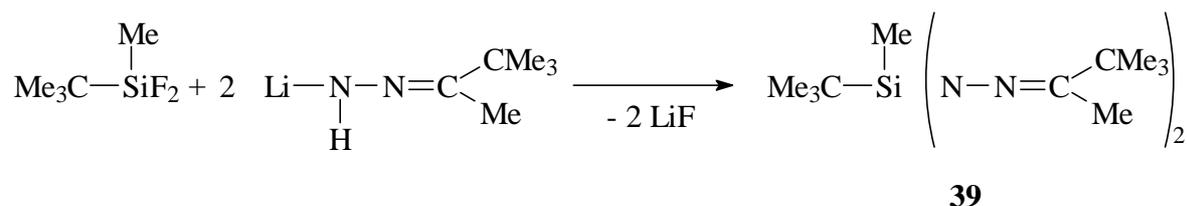


Gleichung 46

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **38** zeigt eine große Dublettaufspaltung der NCM-Protonen bei $\delta = 1,92$ ppm mit $^6J_{\text{HF}} = 1,0$ Hz (im Vergleich: SiMe_2 : bei $\delta = 0,07$ ppm mit $^5J_{\text{HF}} = 1,0$ Hz oder SiCMe_3 bei $\delta = 0,93$ ppm mit $^6J_{\text{HF}} = 0,3$ Hz). Diese starke Aufspaltung und sterische Gründe sprechen dafür, daß diese Methylgruppe zu dem Si_2N -Stickstoff cis-positioniert ist.

2.11.2 Bis(hydrazonyl)silan

Die Darstellung des Bis(hydrazonyl)silans **39** erfolgt durch Umsetzung des tert.-Butyldifluormethylsilans mit der bimolaren Menge lithiiertem tert.-Butylmethylketonhydrazon (Gleichung 47).

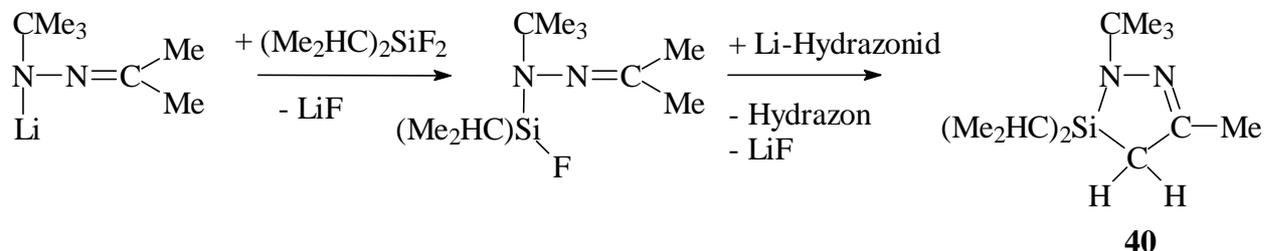


Gleichung 47

2.11.3 Diazasilacyclobutene

Da die Allyl-Protonen der fluorfunktionellen Silylhydrazone in den meisten Fällen ausreichend acide Zentren darstellen, können sie erneut durch tert.-Butyllithium metalliert werden und es erfolgt Cyclisierung unter Lithiumfluorideliminierung zu fünfgliedrigen Heterocyclen den 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten (DSCP).

Die Darstellung des DSCPs **40** erfolgt durch eine direktere Methode. Die Umsetzung von Difluordiisopropylsilan mit der bimolaren Menge des lithiierten Dimethylketon-tert.-butylhydrazons führt zur Bildung von **40** (Gleichung 48).



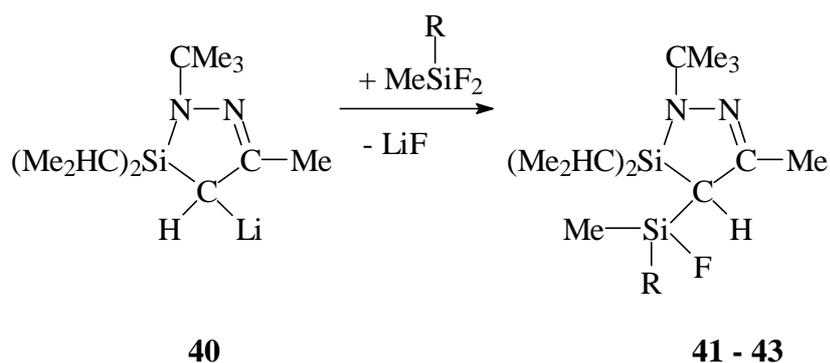
Gleichung 48

Das zunächst gebildete Fluorsilylhydrazon wird durch Lithiumhydrazonid, das bimolar vorliegt, an einer Methylgruppe erneut lithiiert; an dieser Methylgruppe erfolgt unter intramolekularer Lithiumfluoridabspaltung ein Ringschluß zu Verbindung **40**. Ein Äquivalent des Hydrazons wird dabei zurückerhalten.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die Methylgruppen der Isopropylgruppierung zwei chemische Verschiebungen bei $\delta = 17,58$ ppm und bei $\delta = 17,87$ ppm. Die Prochiralität des CH-Kohlenstoffatoms führt dazu, daß die gebundenen Methylgruppen chemisch nicht äquivalent sind.

Durch Reaktion mit n-Butyllithium lassen sich DSCP in 4-Stellung lithiiieren und nach Umsetzung mit Fluorsilanen substituieren. Setzt man Difluorsilane ein, so erhält man fluorfunktionelle DSCP.

Die Umsetzung des Lithiumderivats der Verbindung **40** mit Difluordimethyl- bzw. mit tert.-Butyldifluormethylsilan führt zur Bildung der Verbindungen **41** - **43** (Gleichung 49).



	41	42/43
R	Me	CMe ₃

Gleichung 49

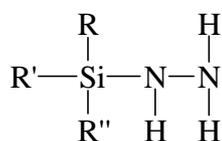
In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindung **41** weisen die SiMe-Gruppen jeweils zwei Dubletts (¹H-NMR: bei 0,29 ppm und 0,32 ppm; ¹³C-NMR: bei 0,39 ppm und bei 1,24 ppm) auf. Das im Ring befindliche CH-Kohlenstoffatom bildet ein chirales Zentrum und führt zu dieser chemischen Nicht-Äquivalenz.

Die Verbindungen **42/43** treten als Gemisch isomerer Verbindungen auf, die sich destillativ nicht trennen lassen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß die Verbindungen im Verhältnis 3:2 vorliegen. Mit Hilfe der Intensitäten und Kopplungen zum Fluoratom lassen sich die Signale zuordnen.

3 Zusammenfassung

In folgender Zusammenfassung werden die Ergebnisse dieser Arbeit im Hinblick auf die Problemstellung aufgeführt.

Hydrazin reagiert mit Chlorsilan bei Anwesenheit von Triethylamin bzw. lithiiertes Hydrazin mit Fluorsilan zu den Mono(silyl)hydrazinen **1 - 3**.

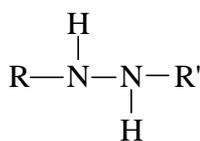


1 - 3

	R	R'	R''
1:	Ph	Ph	CMe ₃
2:	CMe ₃	CMe ₃	(CH ₂) ₃ Me
3:	N(SiMe ₃)Me	N(SiMe ₃)Me	F

1 ist das erste kondensationsstabile Mono(silyl)hydrazin, das durch HCl-Abfangreaktionen dargestellt wurde.

Die symmetrischen und asymmetrischen N,N'-Bis(silyl)hydrazine **5 - 11** konnten dargestellt werden.



5 - 11

	R	R'
5:	Me ₃ CSiPh ₂	SiPh ₂ CMe ₃
6:	(Me ₃ C) ₂ Si(CH ₂) ₃ Me	(Me ₃ C) ₂ Si(CH ₂) ₃ Me
7:	(Me ₃ C) ₂ SiH	(Me ₃ C) ₂ SiH
8/9:	Me ₃ CSiMeF	Me ₃ CSiMeF
10	Me ₃ CSiPh ₂	Me ₃ CSiMe ₂
11	(Me ₃ C) ₂ SiF	PhSiMe ₂

Verbindung **5** ist das erste Bis(silyl)hydrazin, das röntgenstrukturanalytisch vollständig charakterisiert werden konnte. Der ermittelte N-N-Abstand ist der kürzeste bisher gemessene N-N-Abstand einer acyclischen Silylhydrazin-Verbindung.

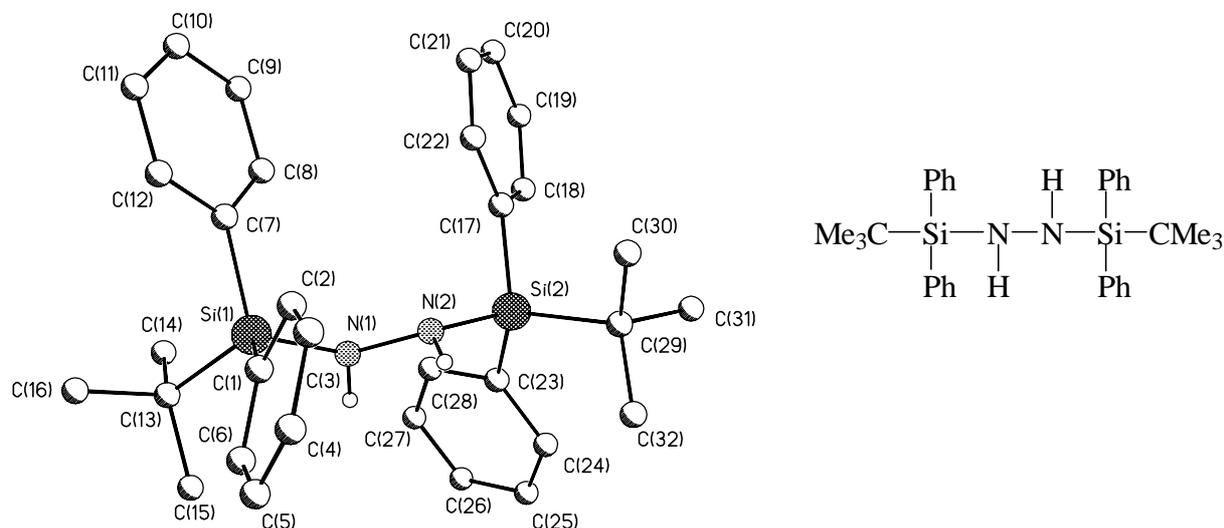
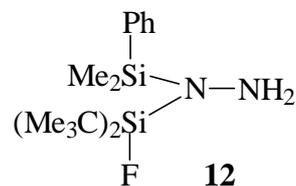


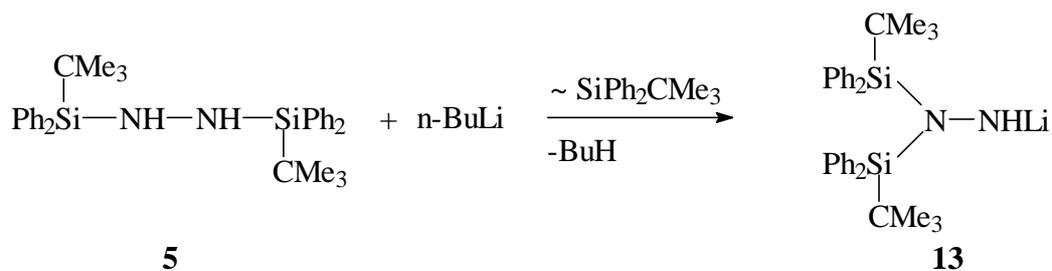
Abbildung 21 Molekülstruktur der Verbindung **5** im Kristall

Bei der Darstellung von **11** entstand auch das N,N-Isomer **12**.



Mono- und Dilithiumderivate von **5** wurden untersucht:

Das Monolithiumderivat **13** hat die große Besonderheit ausschließlich „end on“ koordiniert zu sein. Eine anionische Umlagerung konnte hier beobachtet werden.



Die Molekülstruktur von **14** zeigt das erste dimere Dilithiumderivat eines Silylhydrazins im Kristall. Kristallisation aus THF liefert im Kristall das Monomer **15**.

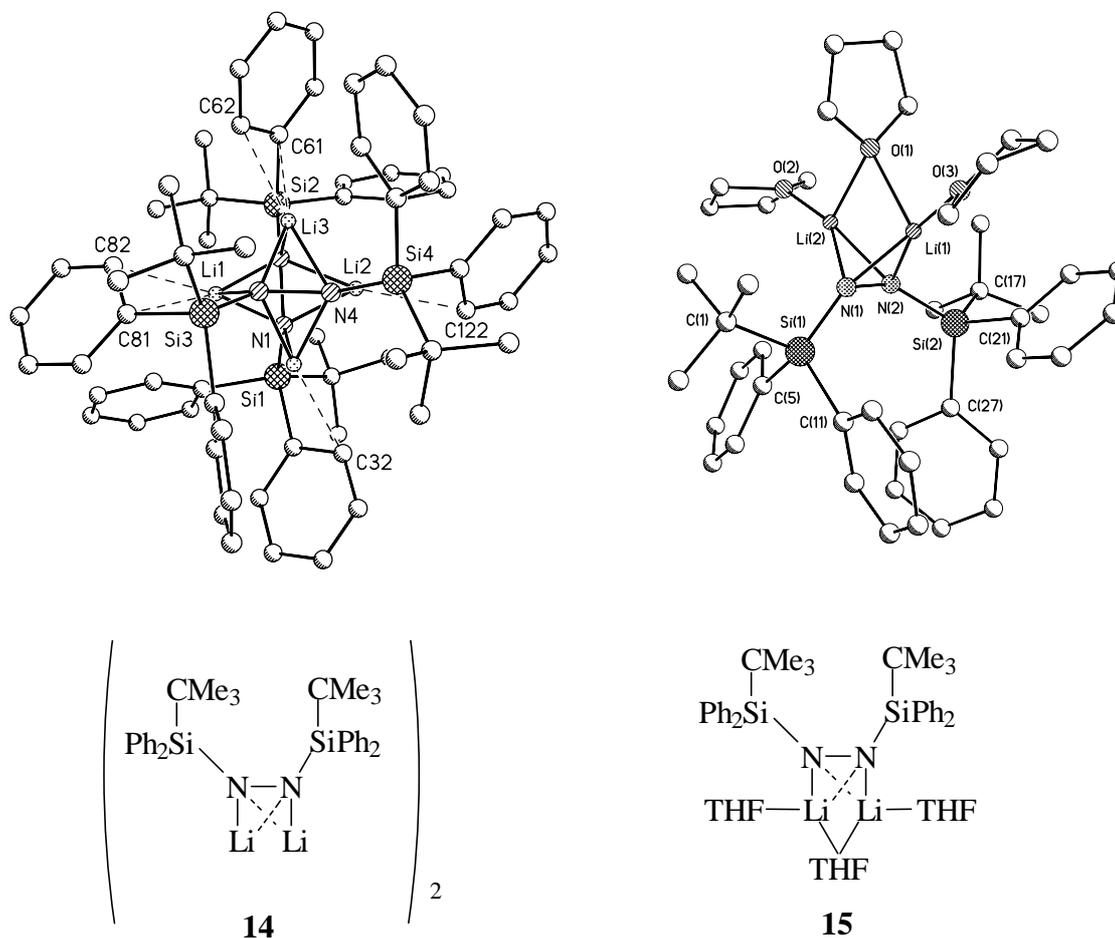


Abbildung 22 Molekülstrukturen der Verbindungen **14** und **15** im Kristall

Die Lithiumatome werden im Dimer durch unterschiedliche Wechselwirkungen mit den Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen elektronisch abgesättigt. Im Monomer erfahren die Lithiumatome durch drei THF-Moleküle Valenzabsättigung.

Mit dem Dilithiumderivat **16** konnte das erste Silylhydrazin mit einer HSiNLi-Einheit röntgenkristallographisch untersucht werden. **16** kristallisiert im Festkörper als Dimer.

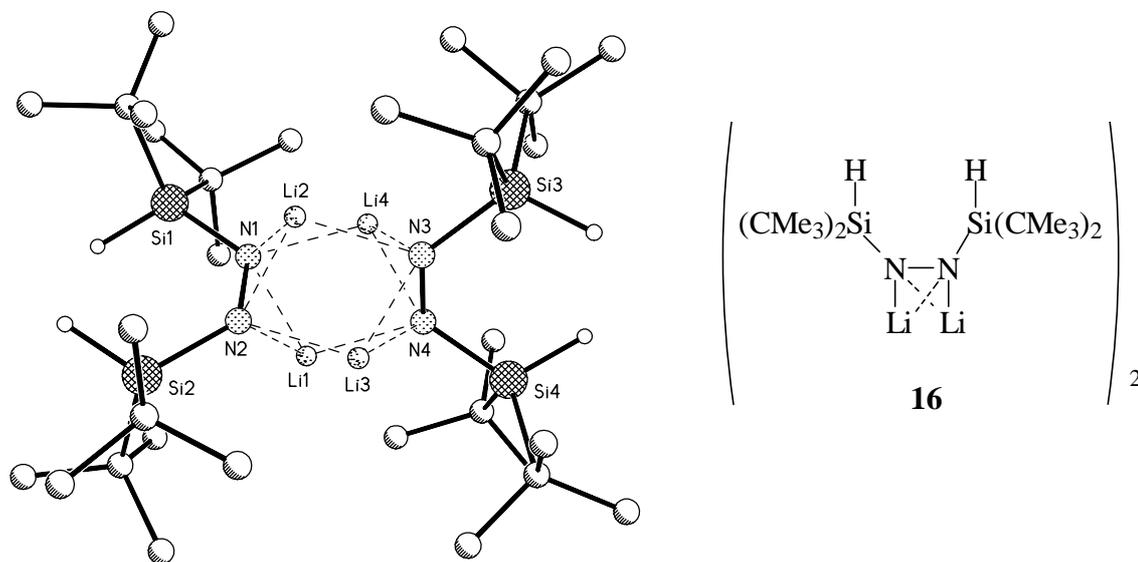
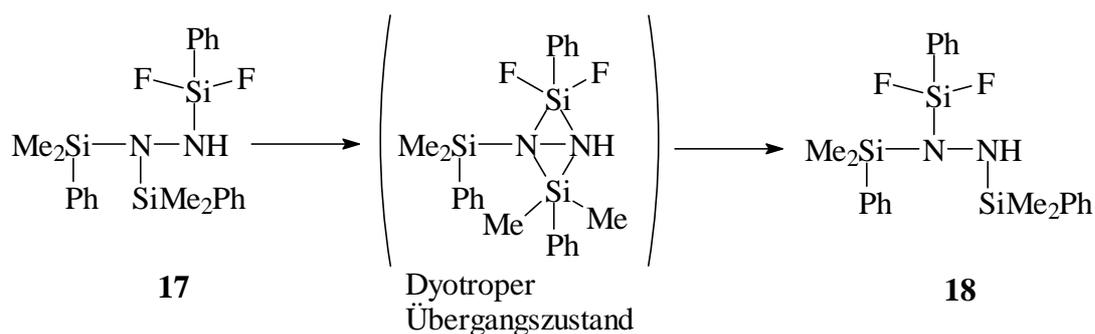


Abbildung 23 Molekülstruktur der Verbindung **16** im Kristall

Das N-Lithium-N',N'-bis(dimethylphenylsilyl)hydrazid reagiert mit Phenyltrifluorsilan zu dem Tris(silyl)hydrazin **17**, welches zum Isomer **18** dyotrop umlagert. Diese dyotrope Umlagerung und damit verbundene neutrale Silatropie war in der Hydrazinchemie bislang unbekannt.



Die erste Molekülstruktur eines rein silylsubstituierten Bis(hydrazino)silans mit F₂SiN-NH-Einheit konnte mit der Verbindung **20** erhalten werden.

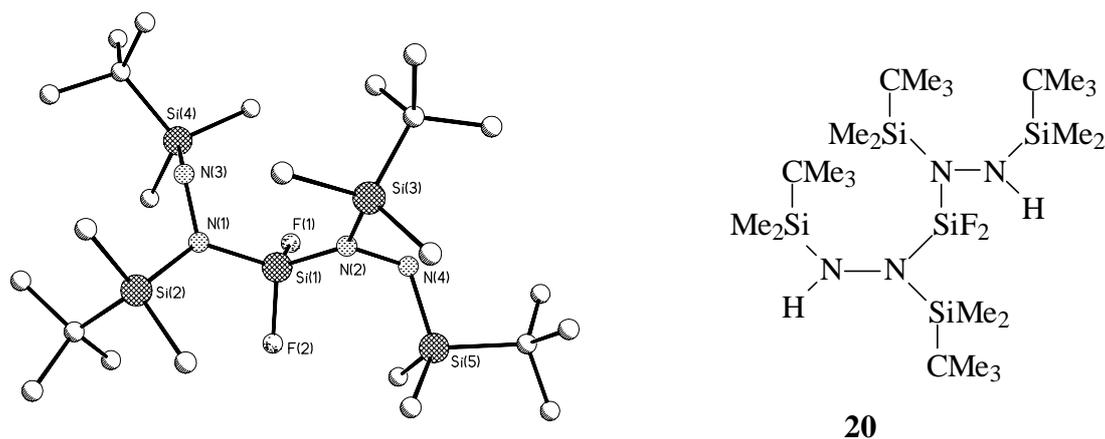


Abbildung 24 Molekülstruktur der Verbindung **20** im Kristall

Erstmalig konnte eine Ringexpansion bei Silylhydrazinen strukturell bewiesen werden. Der fünfgliedrige Ring **21** isomerisiert zum thermodynamisch stabileren sechsgliedrigen Ring **22**.

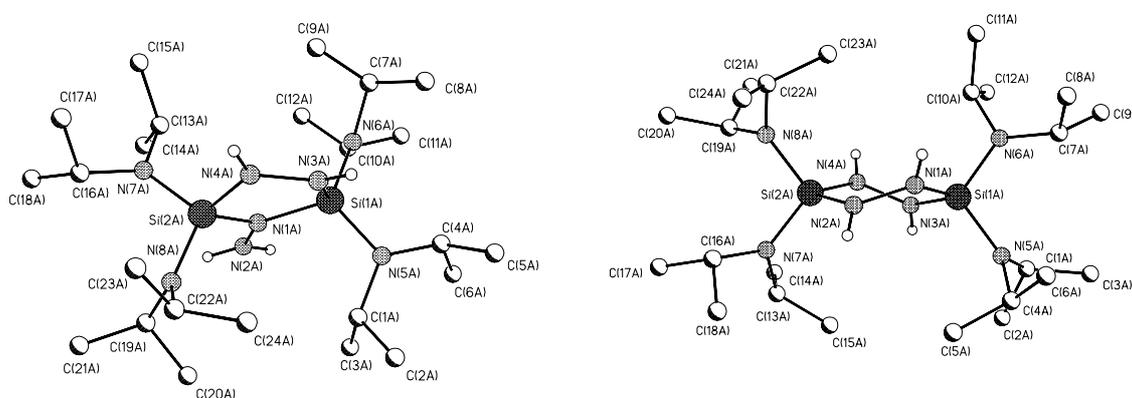


Abbildung 25 Molekülstrukturen der isomeren Verbindungen **21** und **22** im Kristall

Die erste Silylgruppeninsertionen in die N-N-Bindung konnten an folgenden unterschiedlichen Beispielen gezeigt werden. Die Mechanismen wurden diskutiert.

Ausgehend vom **15** und Tetrafluorsilan wurde das Cyclodisilazan **23** isoliert.

Als Reaktionsmechanismus kann die primäre Bildung des dreigliedrigen 1,2-Diazasilacyclopropans angenommen werden, das sich durch den Einschub einer Me₃CSiPh-Einheit in

die N–N-Bindung und die Wanderung einer Phenylgruppe vom Silicium- zum Stickstoffatom stabilisiert.

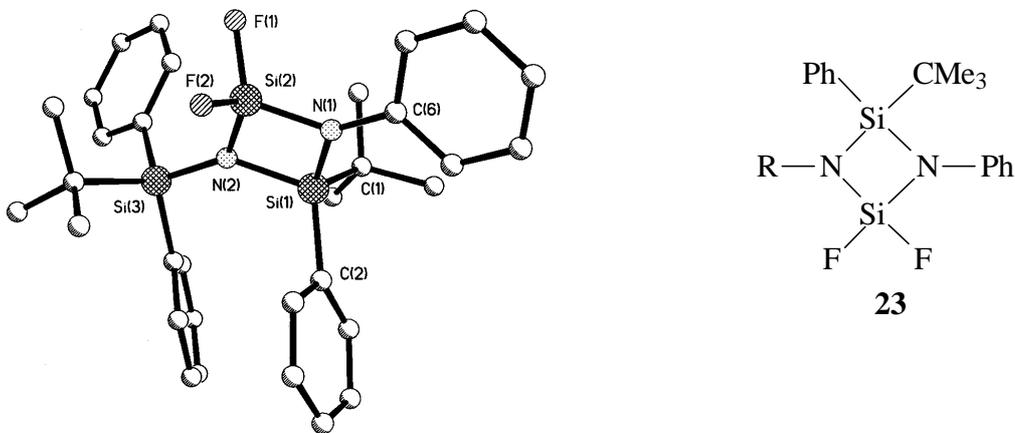
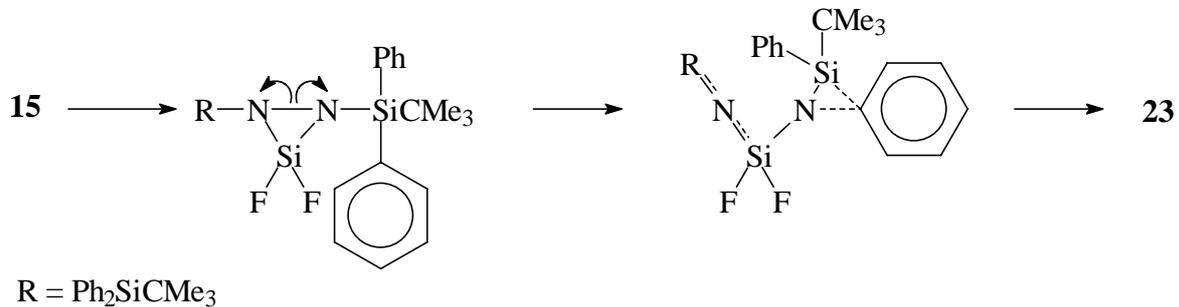
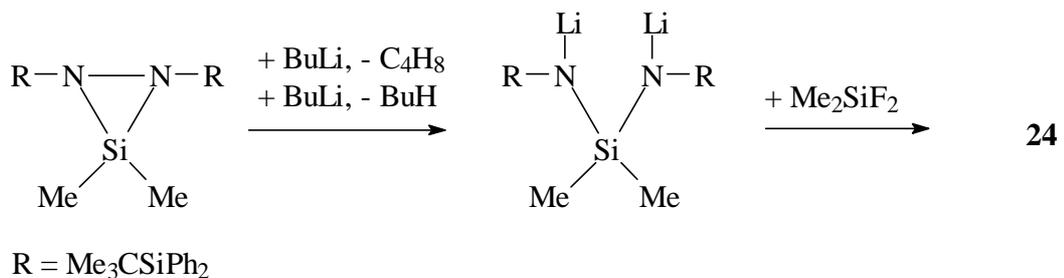
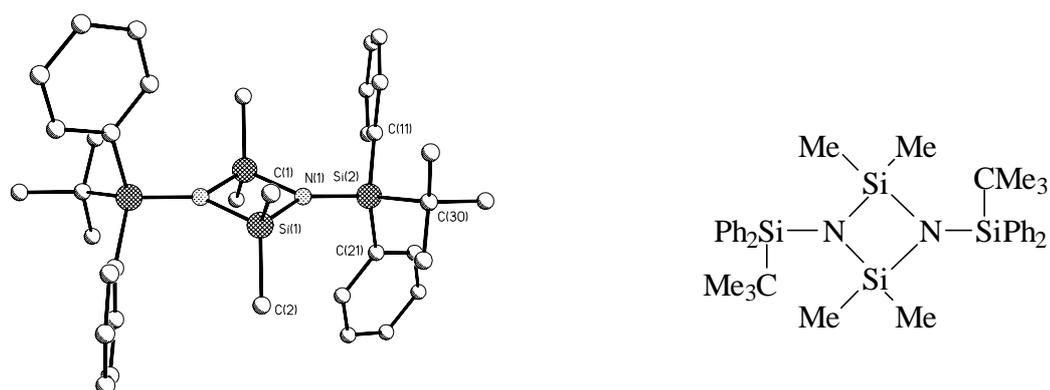


Abbildung 26 Molekülstruktur der Verbindung 23 im Kristall

Bei der Silylgruppeninsertion zur Darstellung von **24** unterscheidet sich der Mechanismus.

Nach Bildung des dreigliedrigen 1,2-Diazasilacyclopropan führt die Reaktion mit n-Butyllithium unter Spaltung der N–N-Bindung und unter Abspaltung von n-Butan und n-Buten zu einem dilithiierten Bis(amino)silan. Dieses bildet anschließend mit Difluordimethylsilan das Cyclodisilazan **24**.

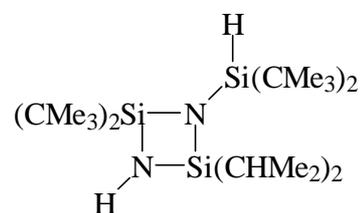




24

Abbildung 27 Molekülstruktur der Verbindung **24** im Kristall

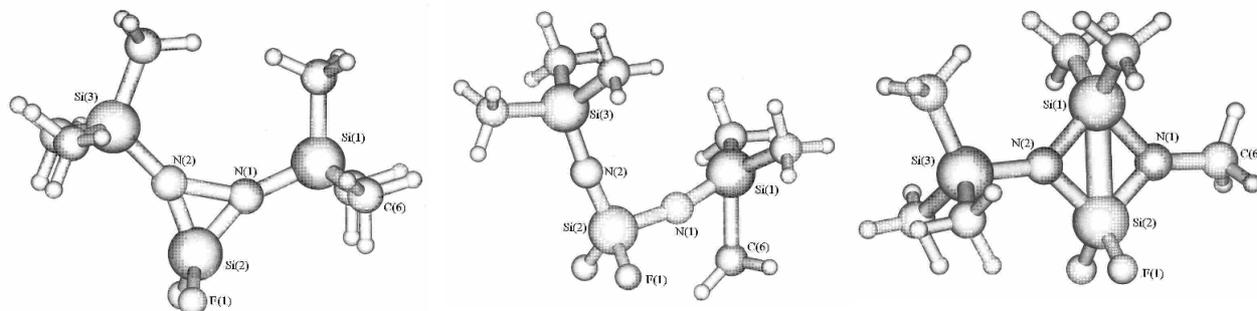
Die Umsetzung vom Dilithiumderivat **16** mit Difluor-diisopropylsilan in Hexan/THF führt zur Bildung des Cyclodisilazans **25** analog der Bildung von Verbindung **23**.



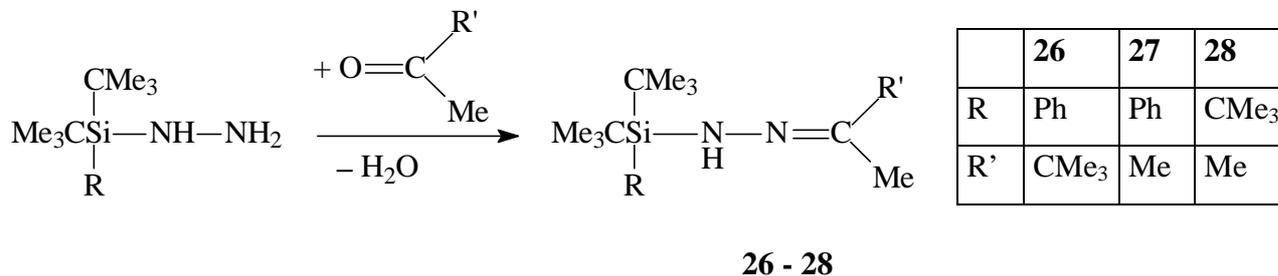
25

Für eine Unterstützung der mechanistischen Erklärung für die Isomerisierung vom dreigliedrigen SiN₂-Ring zum viergliedrigen Cyclodisilazan durch Si-Einschub in die N-N-Bindung wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt.

Der Mechanismus zur Bildung des thermodynamisch günstigeren viergliedrigen Ringes (**C**) ausgehend von dem dreigliedrigen (**A**) wird über einen frühen Übergangszustand (**B**) formuliert.

Abbildung 28 Quantenchemisch-berechnete Strukturen **A**, **B** und **C** (von links nach rechts)

Mono(silyl)hydrazin **1** bzw. Di-tert.-butylphenylsilylhydrazin reagieren mit Ketonen, z.B. Dimethyl- oder tert.-Butylmethylketon, unter Wasserabspaltung zu den Hydrazonen **26** - **28**. Beachtlich ist, daß das entstehende Wasser die Si-N-Bindung nicht spaltet.



26 ist neben **27** das erste röntgenstrukturanalytisch untersuchte acyclische N-Silylhydrazon.

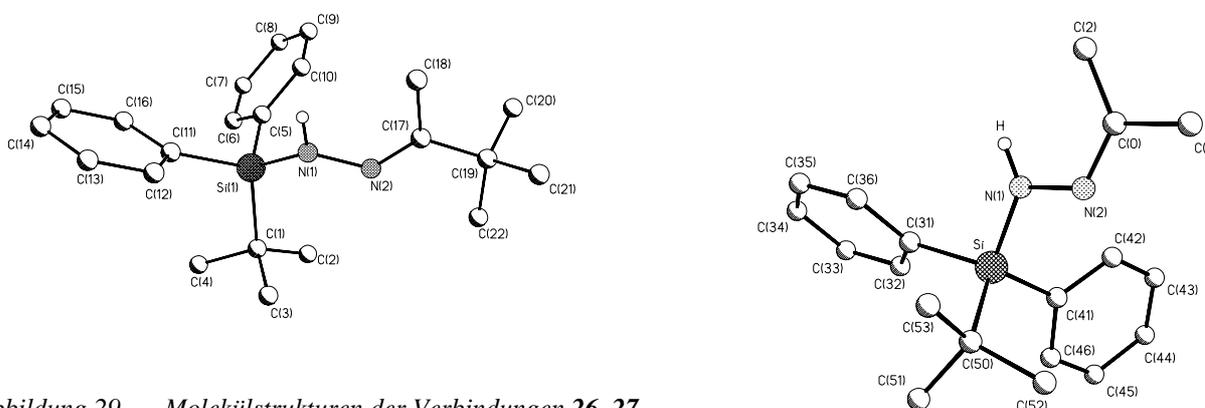
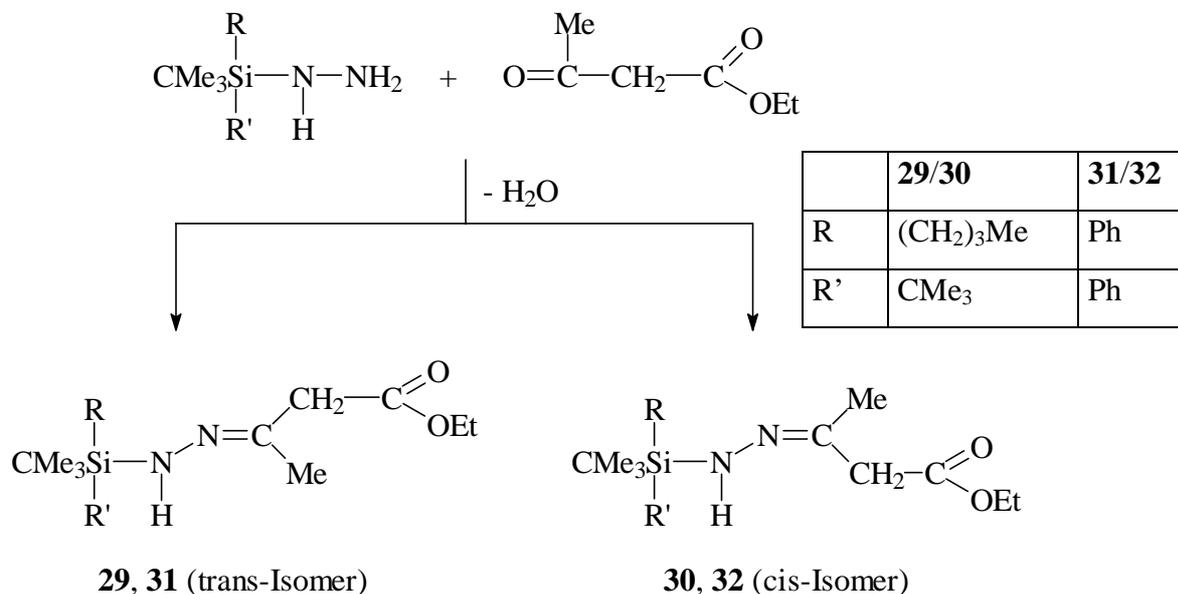
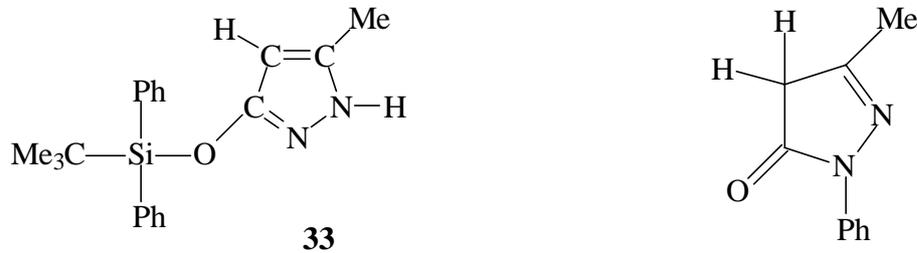


Abbildung 29 Molekülstrukturen der Verbindungen **26**, **27**

Die Reaktion der Mono(silyl)hydrazine **1** und **2** mit Acetessigsäureethylester führt zur Bildung von cis/trans-Isomergemischen.

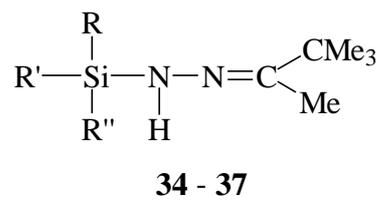


Das Isomerengemisch der Verbindungen **31** und **32** kondensiert oberhalb 220°C intramolekular unter Abspaltung von Ethanol zum O-Silylpyrazolon **33**. Dieses anorganisch substituierte Pyrazolon liegt ausschließlich in der Enol-Form vor, wohingegen organisch substituierte Pyrazolone in der Ketoform (CH-Form) auftreten.

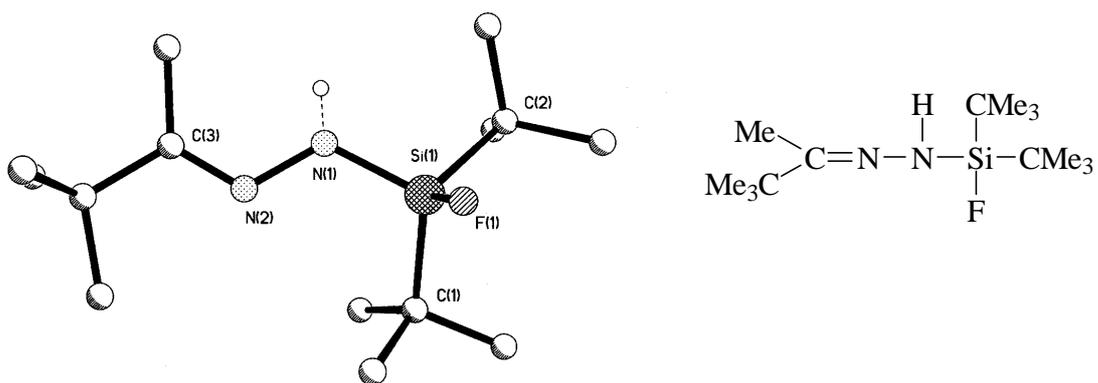


Es gelang die Synthese weiterer stabiler Mono(silyl)hydrazone **34** -**37**.

	34	35	36	37
R	CMe ₃	Ph	CMe ₃	CMe ₃
R'	CMe ₃	Me	CMe ₃	Me
R''	H	Me	F	Me



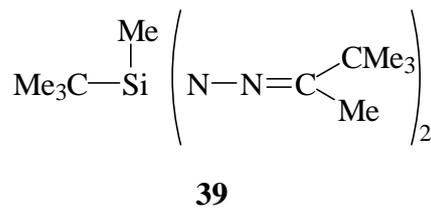
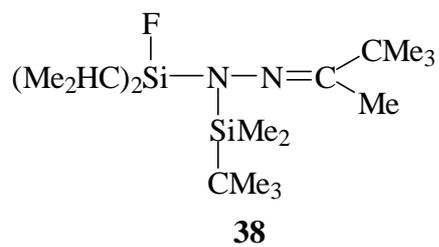
Mit **36** wurden erstmals ein fluorhaltiges Silylhydrazone röntgenkristallographisch untersucht (Gleichung 32).



Verbindung **36** im Kristall

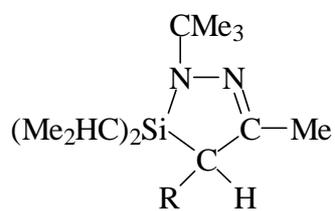
Abbildung 30 Molekülstruktur der

Es konnten das Bis(silyl)hydrazon **38** und das Bis(hydrazino)silan **39** synthetisiert werden.



Weiterhin konnten Diazasilacyclopentene **40** - **43** dargestellt werden.

	40	41	42/43
R	H	SiMe ₂ F	SiMeCMe ₃ F



40 - 43

4 Ausblick

Die Reihe der vorgestellten Silylhydrazine, N-Silylhydrazone und Lithiumsilylhydrazide bieten interessante Forschungsschwerpunkte.

Ungesättigte Silicium-Stickstoff-Verbindungen eröffnen ein großes Potential, neuartige Verbindungsklassen darzustellen. In der Hydrazinchemie steht noch aus, derartige ungesättigte Sila-hydrazone zu synthetisieren. Fluor- und NH-funktionelle Silylhydrazine wie die isomeren Bis(silyl)hydrazine **8** und **9** scheinen gute Vorstufen zu sein. Aus diesen sollten nach Metallierung und einem Fluor/Chlor-Austausch Silahydrazone darstellbar sein. Dimerisieren diese, so bleiben dem Dimer die doppelte Fluor- und NH-Funktionalität. Damit bieten sich die entstandene dimeren Verbindungen ebenfalls als Bausteine für Sila-hydrazone an. Sollten Versuche gelingen die SiH-Funktionen der Verbindung **7** zu chlorieren, so sollte durch Lithiierung die NH-Funktionen ein Disila-azin synthetisierbar sein.

Um die quantenchemischen Berechnungen für das dreigliedrige Ringsystem experimentell zu bestätigen, sollten dreigliedrige Ringe isoliert und kristallographisch untersucht werden. Die Verbindungen **14** - **16** stellen ausgezeichnete Vorstufen zur Darstellung dieser cyclischen Verbindungen dar.

Die dargestellten N-Phenylsilylhydrazone **26** -**28** bergen ein großes Synthesepotential in sich. Neben den unerforschten Cycloadditionen an der Doppelbindung wäre eine der *Fischerschen* Indolsynthese analoge Reaktion zur Darstellung eines neuartigen Ringsystems bzw. einem Benzo-sila-pyridin-derivat von besonderem Interesse (Abb. 31).

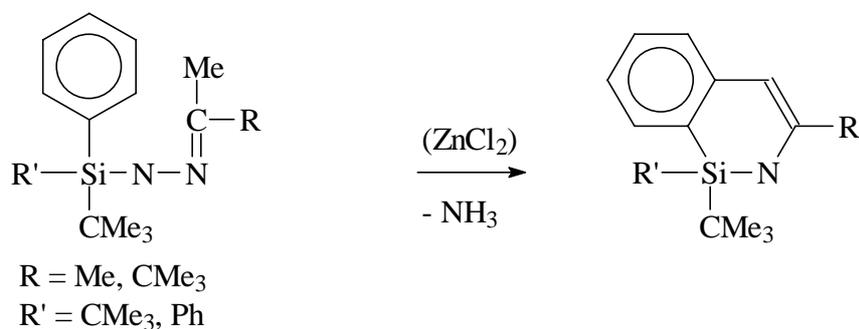


Abbildung 31

Die Abspaltung von Ammoniak erfolgt mit Hilfe eines Kondensationsmittels (z.B. Zinkchlorid).

Außer Substitutionsreaktionen an der NH-Funktion konnten noch keine Umsetzungen mit O-Silylpyrazolonen durchgeführt werden. Das Pyrazolon **33** bietet interessante Synthesemöglichkeiten. Die Silyletherspaltung sollte zu einem vielfältig einsetzbaren Ringgerüst mit NH- und OH-Funktionalität führen.

Die Diazasilacyclopentene **41** - **43** stellen mit der Fluor- und CH-Funktionalität geeignete Vorstufen für Silaethene mit exocyclischer Si-C-Doppelbindung dar, die durch den fünfgliedrigen Ring stabilisiert werden können.

5 Präparativer Teil

5.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die Reaktionen werden (bis auf die Darstellungen von **26** - **33**) unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel werden nach den im Labor üblichen Methoden getrocknet und über KOH, Molekularsieb oder Natriumdraht aufbewahrt. Benötigte Ausgangsverbindungen, die nicht im Handel erhältlich sind, werden nach den bekannten Vorschriften dargestellt. Der Reaktionsfortschritt wird kernresonanzspektroskopisch verfolgt. Die Reinheit der isolierten Verbindungen wird mit Hilfe der Kernresonanzspektren und nach Möglichkeit gaschromatographisch überprüft. Der bei den Darstellungsvorschriften angegebene Druck im Ölpumpenvakuum beträgt 0,01 mbar.

5.2 Arbeitsvorschriften der dargestellten Verbindungen

Verbindung 1

0,03 mol wasserfreies Hydrazin werden in 50 ml n-Hexan in Anwesenheit von 0,03 mol Triethylamin mit der äquimolaren Menge tert.-Butylchlorodiphenylsilan versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird vom Triethylaminhydrochlorid abgefrittet. Durch Destillation im Vakuum (0,01 mbar) wird **1** rein erhalten.

Verbindung 2

0,1 mol wasserfreies Hydrazin werden in 50 ml n-Hexan mit 0,1 mol n-Butyllithium metalliert und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 50 ml THF wird bei Raumtemperatur n-Butyldi-tert.-butylfluorsilan hinzugefügt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird bei 90 °C (Innenthermometer) weitere 36 h gerührt. Das Rohprodukt wird im Vakuum (0,01 mbar) in eine Kühlfalle einkondensiert, um es vom entstandenen Lithiumfluorid zu trennen. **2** wird durch Destillation im Vakuum (0,01 mbar) rein erhalten. **6** wird neben **2** isoliert.

Verbindung 3

In 40 ml n-Hexan werden 0,05 mol wasserfreies Hydrazin mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium lithiiert und 1 h unter Rückfluß erhitzt. 15 ml THF werden hinzugefügt und bei -50 °C langsam Bis(methyltrimethylsilylamino)difluorsilan hinzuge tropft. Innerhalb von 3 h wird die Reaktionslösung mit Hilfe eines Kryostaten auf Raumtemperatur gebracht und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Lithiumfluorids wird **3** durch Destillation im Vakuum (0,01 mbar) rein erhalten.

Verbindung 4

0,01 mol **1** wird in 20 ml n-Hexan mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium versetzt und bis zur Beendigung der Butanabspaltung unter Rückfluß erhitzt (2 h). Kernresonanzspektroskopisch wird **4** in der Reaktionslösung charakterisiert.

Verbindungen 5, 6 und 7

In 30 ml n-Hexan werden 0,03 mol wasserfreies Hydrazin mit der bimolaren Menge n-Butyllithium versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. 10 ml THF und 0,06 mol des entsprechenden Halogensilans (tert.-Butylchlorodiphenylsilan (**5**), n-Butyldi-tert.-butylfluorsilan (**6**), Chlordi-tert.-butylsilan (**7**)) werden hinzugegeben. Nach zweistündigem Erhitzen und anschließender Abtrennung vom Lithiumhalogenid liefert Destillation im Vakuum (0,01 mbar) die Produkte **5**, **6** bzw. **7**. Durch Umkristallisation aus n-Hexan konnten im Fall von **5** röntgentaugliche Kristalle erhalten werden.

Verbindungen 8 und 9

0,03 mol wasserfreies Hydrazin werden in 50 ml n-Hexan mit der bimolaren Menge n-Butyllithium versetzt unter 1 h unter Rückfluß erhitzt. Bei -50 °C werden 15 ml THF und 0,06 mol tert.-Butyldifluormethylsilan hinzugefügt und 2 h gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Trennen vom Lithiumfluorid wird im Vakuum bei einem Druck von 14 mbar das Diastereomeregemisch **8/9** destillativ erhalten.

Verbindungen 5 (alternativ) und 10

In 30 ml n-Hexan und 30 ml THF werden 0,01 mol **4** mit der äquimolaren Menge tert.-Butylchlorodiphenylsilan (**5**) bzw. tert.-Butylchlorodimethylsilan (**10**) versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsprodukte werden zur Abtrennung vom Lithiumchlorid im Vakuum (0,01 mbar) in eine Kühlfalle einkondensiert. **5** und **10** werden durch Destillation im Vakuum (0,01 mbar) rein erhalten.

Verbindungen 11 und 12

0,03 mol tert.-Butyldifluorsilylhydrazin werden in Anwesenheit einer äquimolaren Menge Triethylamin und 50 ml n-Hexan mit 0,03 mol tert.-Butylchlorodiphenylsilan versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Triethylammoniumchlorids werden **11** und **12** destillativ im Vakuum (0,01 mbar) als Isomeregemisch erhalten.

Verbindung 13

0,01 mol **5** werden in 10 ml n-Hexan mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium lithiiert und bis zur Beendigung der Butanabspaltung unter Rückfluß erhitzt (2 h). **13** kristallisiert beim Abkühlen auf Raumtemperatur aus.

Verbindungen 14, 15 und 16

0,01 mol **5** bzw. **7** werden mit 0,02 mol n-Butyllithium versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. In der Siedehitze wird das entstandene Produkt in Benzol (**14**), in THF (**15**) bzw. in n-Hexan (**16**) gelöst. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisieren **14**, **15** bzw. **16** aus.

Verbindungen 17 und 18

In 30 ml n-Hexan und 30 ml THF werden 0,03 mol Monolithiumderivat des Bis(dimethylphenylsilyl)hydrazins mit Phenyltrifluorsilan versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Rohprodukte werden durch Einkondensieren in eine Kühlfalle im Vakuum (0,01 mbar) vom Lithiumfluorid abgetrennt. Destillation im Vakuum (0,01 mbar) liefert **17** und **18**.

Verbindung 19

Zu 0,02 mol **15** werden in 100 ml THF/100 ml Hexan im Autoklaven 0,05 mol Tetrafluorsilan bei $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 3 h auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und anschließend weitere 2 h gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgetrennt, und das Rohprodukt wird in n-Hexan aufgenommen. Nach dem Abzentrifugieren des Lithiumfluorids kristallisiert **19** aus.

Verbindung 20

In 0,06 mol Monolithiumderivat des Bis(tert.-butyldimethylsilyl)hydrazins werden in 50 ml n-Hexan/50 ml THF 0,04 mol Tetrafluorsilan bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingeleitet und das Reaktionsgemisch 2 h gerührt. Nach dem Auftauen wird kurz zum Sieden erhitzt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird vom Lithiumfluorid durch Einkondensieren in eine

Kühlfalle im Vakuum (0,01 mbar) getrennt und destillativ gereinigt. **20** kristallisiert aus n-Hexan aus.

Verbindungen **23** und **24**

0,02 mol **15** werden in 50 ml THF gelöst. Bei -180°C wird in einem Autoklaven 0,02 mol Tetrafluorsilan (**23**) bzw. 0,04 mol Difluordimethylsilan (**24**) zum Lithiumsalz einkondensiert. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 1 h auf 80°C erhitzt und 2 h gerührt. THF und n-Hexan werden im Vakuum (0,01 mbar) abgetrennt, und das Reaktionsgemisch wird erneut in n-Hexan aufgenommen. Lithiumfluorid wird durch Zentrifugieren abgetrennt. **23** und **24** kristallisieren bei Raumtemperatur aus.

Verbindung **25**

0,01 mol **16** werden in 20 ml n-Hexan/20 ml THF mit 0,01 mol Difluordiisopropylsilan versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Durch Zentrifugieren wird das Rohprodukt vom Lithiumfluorid getrennt. **25** kristallisiert bei Raumtemperatur aus.

Verbindungen **26** - **28**

Zu 0,03 mol **1** bzw. Di-tert.-butylphenylsilylhydrazin werden in 50 ml n-Hexan die äquimolare Menge Dimethylketon (**26**, **27**) bzw. tert.-Butylmethylketon (**28**) in Anwesenheit von 0,03 mol MgSO_4 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Magnesiumsulfat abfiltriert. **26**, **27** bzw. **28** werden durch Destillation im Vakuum (0,01 mbar) rein erhalten.

Verbindungen **29/30** und **31/32**

0,03 mol n-Butyldi-tert.-butylsilylhydrazin (**29/30**) bzw. Di-tert.-butyldiphenylsilylhydrazin (**31/32**) werden in 100 ml n-Hexan gelöst und langsam bei Raumtemperatur mit 0,03 mol Acetessigsäureethylester versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. **29/30** bzw. **31/32** werden als Isomeregemische durch Destillation im Ölpumpenvakuum erhalten.

Verbindung 33

0,02 mol des Isomerengemisches **31/32** werden 1 h auf 200 °C erhitzt, wobei das entstehende Ethanol abdestilliert wird. **33** wird im Vakuum (0,01 mbar) durch Destillation rein erhalten.

Verbindungen 34, 35 und 37

0,03 mol tert.-Butylmethylketon-hydrazon werden in 30 ml n-Hexan mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 30 ml THF werden 0,03 mol Chlordi-tert.-butylsilan (**34**), Chlordimethylphenylsilan (**35**) bzw. tert.-Butylchlordimethylsilan (**37**) hinzugefügt. Die Reaktionsgemische werden 2 h zum Sieden erhitzt. Die Rohprodukte werden im Vakuum (0,01 mbar) vom Lithiumchlorid abdestilliert und **34, 35** bzw. **37** werden durch Destillation im Vakuum (0,01 mbar) rein erhalten.

Verbindung 38

0,03 mol **37** werden in 30 ml n-Hexan mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium metalliert und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Butanabspaltung werden 30 ml THF und 0,03 mol Difluordiisopropylsilan hinzugegeben und 2 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird im Vakuum (0,01 mbar) in eine Kühlfalle einkondensiert, um vom Lithiumfluorid zu trennen. **38** wird durch Destillation im Ölpumpenvakuum rein erhalten.

Verbindung 39

0,06 mol tert.-Butylmethylketon-hydrazon werden in 30 ml n-Hexan mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium metalliert und 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 30 ml THF werden 0,03 mol tert.-Butyldifluormethylsilan hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird vom Lithiumchlorid im Vakuum (0,01 mbar) abdestilliert und **39** wird durch Destillation im Vakuum (0,01 mbar) rein erhalten.

Verbindung 40

0,2 mol Dimethylketon-tert.-butylhydrazon werden in 100 ml n-Hexan mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 30 ml THF wird bei Raumtemperatur 0,1 mol Difluordiisopropylsilan hinzugefügt und 2 h zum Sieden

erhitzt. Nach Abtrennen vom entstandenen Lithiumfluorid im Vakuum (0,01 mbar) wird **40** destillativ im Vakuum (0,01 mbar) rein erhalten.

Verbindungen 41 und 42/43

0,03 mol **40** werden in 50 ml n-Hexan mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Bei 0°C werden Difluordimethylsilan (**41**) bzw. tert.-Butyldifluormethylsilan (**42/43**) hinzugefügt und 2 h gerührt. Die Reaktionsgemische werden langsam auf Raumtemperatur gebracht und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abtrennen des entstandenen Lithiumfluorids im Vakuum (0,01 mbar) werden **41** bzw **42/43** destillativ im Vakuum (0,01 mbar) erhalten.

6 Charakteristischer Teil der dargestellten Verbindungen

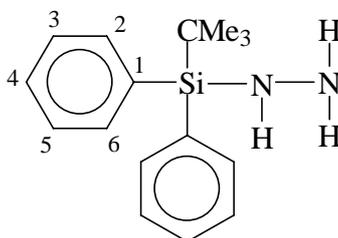
Namen, Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten sowie Massen- und Kernresonanzspektren der dargestellten Verbindungen

Die Schmelzpunkte kristalliner Verbindungen wurden in einer Apparatur nach Dr. Tottoli in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

Die Molmassenbestimmung wurde massenspektroskopisch mit einem Varian CH-5-Gerät oder einem Finnigan MAT 8200- bzw. 9500-Gerät bei einer Standard-Elektronenanregungsenergie von 70 eV durchgeführt. Einige Verbindungen wurden sowohl mit Hilfe der Elektronenstoßionisation (EI) als auch mit der Feldionisation (FI) charakterisiert. Die hinter der Massenzahl (m/e) angegebene Zahl stellt die relative Intensität bezogen auf den Basispeak (100) dar.

Auf den folgenden Seiten sind die Chemischen Verschiebungen δ [ppm], die Kopplungskonstanten J [Hz] der gemessenen ^1H -, ^7Li -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{15}N -Kernresonanzspektren und die Multiplizität der Kopplungen tabellarisch aufgeführt.

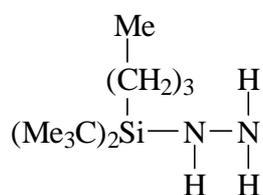
Die Messung des ^{19}F -Kerns wurde an einem Bruker WP 80 SY-Kernresonanzspektrometer durchgeführt (mit C_6F_6 als externem Standard). Die Messungen der übrigen Kerne wurden an einem Bruker AM 250-, 400- bzw. AVANCE 500 DRX-Kernresonanzspektrometer aus einer 5% bzw. 30%igen Lösung mit TMS als internem Standard vorgenommen. Für die Messung der ^{15}N -Spektren wurde Nitromethan als externer Standard verwendet.

tert.-Butyldiphenylsilylhydrazin 1

<u>Summenformel</u>	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ Si
<u>Molmasse</u>	270,45 g/mol
<u>Ausbeute</u>	43 %
<u>Siedepunkt</u>	139 °C (0,01 mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 270 (20) [M] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ /TMS

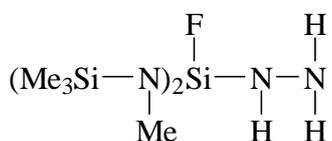
δ ¹H [ppm]	1,27	CMe ₃		9 H
	3,09	NH ₂	b	2 H
	3,35	NH	b	1 H
	7,40- 8,10	Ph		10 H
δ ¹³C [ppm]	17,87	CMe ₃		
	27,17	CMe ₃		
	127,55	Ph (C-3,C-5/C-2,C-6)		
	129,16	Ph (C-1/C-4)		
	133,51	Ph (C-1/C-4)		
	134,91	Ph (C-3,C-5/C-2,C-6)		
δ ¹⁵N [ppm]	-341,80	NH	d, ¹ J _{NH} = 81,6 Hz	
	-321,66	NH ₂	b ²⁾	
δ ²⁹Si [ppm]	-6,77			

²⁾ (auf Grund schneller Protonen-Austauschprozesse wird die ¹⁵N¹H-Kopplung nicht gefunden)

n-Butyldi-tert.-butyl-silylhydrazin 2

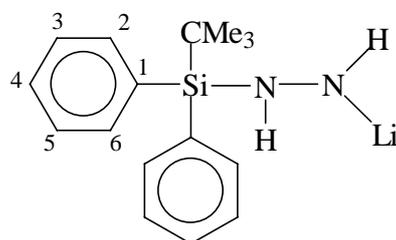
<u>Summenformel</u>	C ₁₂ H ₃₀ N ₂ Si
<u>Molmasse</u>	230,46 g/mol
<u>Ausbeute</u>	15 %
<u>Siedepunkt</u>	70 °C (0.01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 230 (20) [M] ⁺ , 173 (100) [M-CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	0,61- 0,82	SiCH ₂	m	2 H
	0,94	<u>Me</u> CH ₂	t, ³ J _{HH} = 7,0 Hz	3 H
	1,02	C <u>Me</u> ₃		18 H
	1,23- 1,52	SiCH ₂ <u>CH</u> ₂ <u>CH</u> ₂	m	4 H
	2,83	NH ₂ /NH	b	3 H
δ ¹³C [ppm]	9,97	SiCH ₂		
	13,78	<u>Me</u> CH ₂		
	20,85	C <u>Me</u> ₃		
	27,00	SiCH ₂ <u>CH</u> ₂		
	27,28	<u>CH</u> ₂ Me		
	28,80	C <u>Me</u> ₃		
δ ²⁹Si [ppm]	5,11			

Bis(methyltrimethylsilylamino)fluorsilylhydrazin 3

<u>Summenformel</u>	C ₈ H ₂₇ N ₄ FSi ₃
<u>Molmasse</u>	282,58 g/mol
<u>Ausbeute</u>	30 %
<u>Siedepunkt</u>	49 °C (0,01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 282 (70) [M] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ /TMS

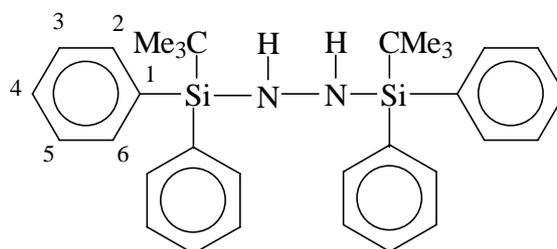
δ ¹H [ppm]	0,03	NSiMe ₃	d, ⁵ J _{HF} = 1,0 Hz	18 H
	2,44	NMe	d, ⁴ J _{HF} = 1,5 Hz	6 H
	2,27	NH	d, ³ J _{HF} = 1,6 Hz	1 H
	2,85	NH ₂	b	2 H
δ ¹³C [ppm]	-0,17	SiMe ₃	d, ⁴ J _{CF} = 1,6 Hz	
	29,82	NMe	d, ³ J _{CF} = 0,9 Hz	
δ ¹⁹F [ppm]	26,31			
δ ²⁹Si [ppm]	-42,97	SiF	d, ¹ J _{SiF} = 227,6 Hz	
	7,39			

Lithium-tert.-butyldiphenylsilylhydrazid 4

<u>Summenformel</u>	C ₁₆ H ₂₁ N ₂ SiLi
<u>Molmasse</u>	276,34 g/mol
<u>Ausbeute</u>	95 %
<u>NMR</u>	n-Hexan/ C ₆ D ₆

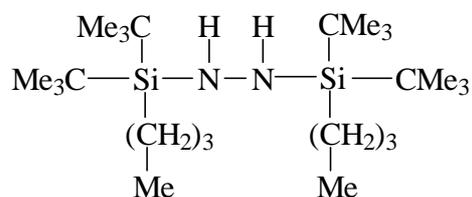
δ ⁷Li [ppm] 1,03 b

δ ²⁹Si [ppm] -6,48

N,N'-Bis(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazin 5

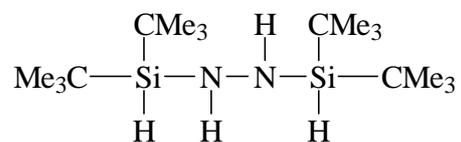
<u>Summenformel</u>	$C_{32}H_{40}N_2 Si_2$
<u>Molmasse</u>	508,85 g/mol
<u>Ausbeute</u>	85 %
<u>Schmelzpunkt</u>	110 °C
<u>Siedepunkt</u>	196 °C
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 508 (100) [M] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ /TMS

δ ¹H [ppm]	0,93	CMe ₃	b	18 H
	2,98	NH		2 H
	7,21- 7,80	Ph		20 H
δ ¹³C [ppm]	18,33	<u>C</u> Me ₃		
	27,65	C <u>Me</u> ₃		
	127,47	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	129,21	Ph (C-1,C-4)		
	134,20	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	136,12	Ph (C-1,C-4)		
δ ²⁹Si [ppm]	-6,87			

Bis(n-butyldi-tert.-butylsilyl)hydrazin 6

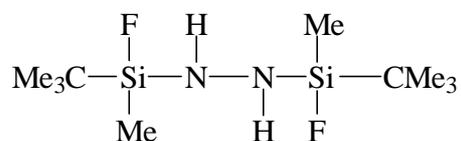
<u>Summenformel</u>	C ₂₄ H ₅₆ N ₂ Si ₂
<u>Molmasse</u>	428,89 g/mol
<u>Ausbeute</u>	45 %
<u>Siedepunkt</u>	141 °C (0,01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 428 (100) [M] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹ H [ppm]	0,71- 0,82	SiCH ₂	m	4 H
	0,88	<u>Me</u> CH ₂	t, ³ J _{HH} = 7,4 Hz	6H
	1,01	CMe ₃		36 H
	1,30- 1,53	SiCH ₂ <u>CH</u> ₂ <u>CH</u> ₂	m	8 H
	2,45	NH	b	2H
δ ¹³ C [ppm]	10,54	SiCH ₂	d, ¹ J _{CSi} = 56,5 Hz	
	13,74	<u>Me</u> CH ₂		
	21,03	Si <u>C</u> Me ₃	d, ¹ J _{CSi} = 56,8 Hz	
	27,16	SiCH ₂ <u>CH</u> ₂		
	27,53	Me <u>CH</u> ₂		
	29,04	SiC <u>Me</u> ₃		
δ ²⁹ Si [ppm]	5,56			

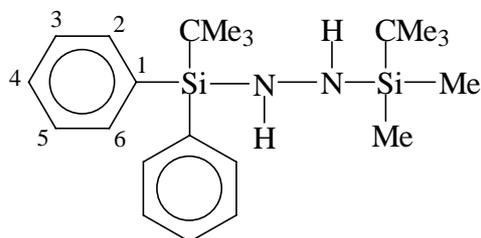
Bis(di-tert.-butylsilyl)hydrazin 7

<u>Summenformel</u>	C ₁₆ H ₄₀ N ₂ Si ₂
<u>Molmasse</u>	316,67 g/mol
<u>Ausbeute</u>	70 %
<u>Siedepunkt</u>	76 °C (0,01 mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 316 (100) [M] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ /TMS

δ ¹ H [ppm]	1,02	Me		36 H
	2,64	NH	d, ³ J _{HH} = 3,4 Hz	2 H
	3,92	SiH	d, ³ J _{HH} = 3,4 Hz	2 H
δ ¹³ C [ppm]	19,89	<u>C</u> Me ₃		
	28,47	<u>C</u> Me ₃		
δ ²⁹ Si [ppm]	7,44		d, ¹ J _{SiH} = 195,5 Hz	

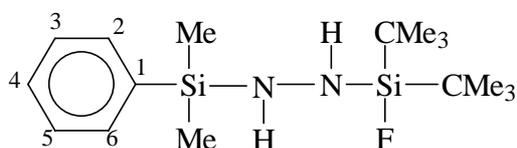
Bis(tert.-butylfluormethylsilyl)hydrazin 8, 9

<u>Summenformel</u>	C ₁₀ H ₂₆ N ₂ Si ₂ F ₂			
<u>Molmasse</u>	268,49 g/mol			
<u>Ausbeute</u>	65 %			
<u>Siedepunkt</u>	103 °C (14 mbar)			
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 268 (25) [M] ⁺			
<u>NMR</u>	CDCl ₃			
δ ¹ H [ppm]	0,18	Me	d, ³ J _{HF} = 6,0 Hz	6 H
	0,20	Me	d, ³ J _{HF} = 6,0 Hz	6 H
	0,96	CMe ₃	m	18 H
	0,96	CMe ₃	m	18 H
	3,30	NH	b	2H
	3,30	NH	b	2H
δ ¹³ C [ppm]	8,83	Me	dvd, ² J _{CF} = 21,5 Hz, ⁵ J _{CF} = 1,2 Hz	
	8,88	Me	dvd, ² J _{CF} = 21,3 Hz, ⁵ J _{CF} = 0,7 Hz	
	17,21	CMe ₃	d, ² J _{CF} = 16,7 Hz	
	17,22	CMe ₃	d, ² J _{CF} = 16,8 Hz	
	25,53	CMe ₃		
	25,55	CMe ₃		
δ ¹⁵ N [ppm]	332,4		d, ² J _{NF} = 6,7 Hz	
	332,8		d, ² J _{NF} = 7,4 Hz	
δ ¹⁹ F [ppm]	10,8			
	11,1			
δ ²⁹ Si [ppm]	4,01		dvd, ¹ J _{SiF} = 304,0 Hz, ⁴ J _{SiF} = 0,7 Hz	
	4,04		dvd, ¹ J _{SiF} = 304,0 Hz, ⁴ J _{SiF} = 0,7 Hz	

N-(tert.-Butyldimethylsilyl)-N'-(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazin 10

<u>Summenformel</u>	C ₂₂ H ₃₆ N ₂ Si ₂
<u>Molmasse</u>	384,71 g/mol
<u>Ausbeute</u>	75 %
<u>Siedepunkt</u>	126 °C (0.01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 384 (100) [M] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

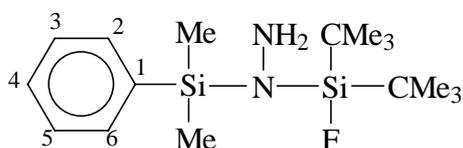
δ ¹H [ppm]	-0,18	SiMe ₂		6 H
	0,83	Ph ₂ SiCMe ₃		9 H
	1,09	Me ₂ SiCMe ₃		9 H
	2,43	Me ₂ SiNH	b	1 H
	2,99	Ph ₂ SiNH	b	1 H
	7,30- 7,60	Ph		10 H
	δ ¹³C [ppm]	6,04	Me	
17,89		Ph ₂ SiCMe ₃		
18,45		Me ₂ SiCMe ₃		
26,71		Ph ₂ SiCMe ₃		
27,87		Me ₂ SiCMe ₃		
127,41		Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
129,18		Ph (C-1,C-4)		
134,75		Ph (C-1,C-4)		
136,11	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)			
δ ¹⁵N [ppm]	-340,00	Me ₂ SiNH		
	-335,69	Ph ₂ SiNH		
δ ²⁹Si [ppm]	-8,01	SiPh ₂		
	10,51	SiMe ₂		

N-(Di-tert.-butylfluorsilyl)-N'-(dimethylphenylsilyl)hydrazin 11

<u>Summenformel</u>	C ₁₆ H ₃₁ N ₂ FSi ₂
<u>Molmasse</u>	326,60 g/mol
<u>Ausbeute</u>	40 %
<u>Siedepunkt</u>	75 °C (0.01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 326 (100) [M] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

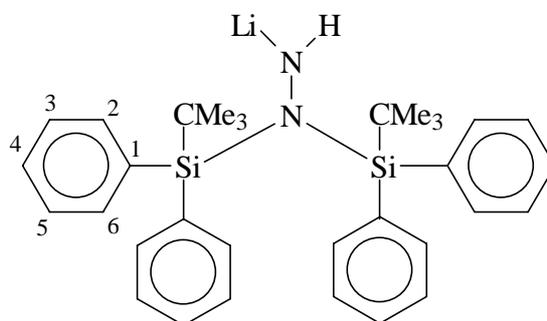
δ ¹H [ppm]	0,36	SiMe ₂		6 H
	1,03	Si(CMe ₃) ₂		18 H
	2,64	FSiNH	d, ³ J _{HF} = 3,3 Hz	1 H
	2,97	NH	b	1 H
	7,30- 7,60	Ph	m	5 H
δ ¹³C [ppm]	2,95	SiMe ₂		
	19,63	Si(CMe ₃) ₂	d, ² J _{CF} = 17,6 Hz	
	27,84	Si(CMe ₃) ₂		
	127,74	Ph (C-1,C-4)		
	127,84	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	129,37	Ph (C-1,C-4)		
133,70	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)			
δ ¹⁹F [ppm]	0,34			
δ ²⁹Si [ppm]	-5,25	SiF	d, ¹ J _{SiF} = 316,2 Hz	
	-0,38	SiMe ₂		

N-(Di-tert.-butylfluorsilyl)-N-(dimethylphenylsilyl)hydrazin 12



<u>Summenformel</u>	C ₁₆ H ₃₁ N ₂ Si ₂ F
<u>Molmasse</u>	326,60 g/mol
<u>Ausbeute</u>	20 %
<u>Siedepunkt</u>	75 °C (0.01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 326 (100) [M] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	0,32	SiMe ₂		6 H
	1,08	Si(CMe ₃) ₂		18 H
	3,23	NH ₂	b	2 H
	7,3- 7,6	Ph	m	5 H
δ ¹³C [ppm]	-3,31	SiMe ₂		
	19,56	SiCMe ₃	d, ² J _{CF} = 17,6 Hz	
	27,70	SiCMe ₃		
	127,85	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	133,03	Ph (C-1,C-4)		
	133,73	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	137,93	Ph (C-1,C-4)		
δ ¹⁹F [ppm]	-1,24			
δ ²⁹Si [ppm]	-6,56	SiF	d, ¹ J _{SiF} = 315,4 Hz	
	-0,37	SiMe ₂		

N-Lithium-N',N'-bis(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazid 13

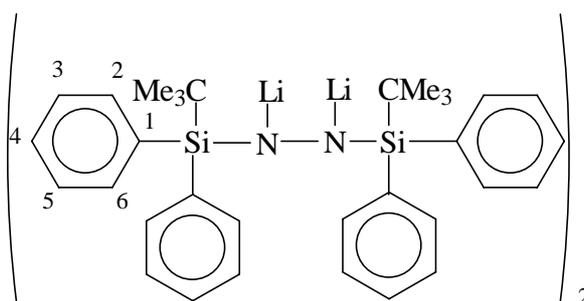
<u>Summenformel</u>	C ₃₂ H ₃₉ N ₂ Si ₂ Li
<u>Molmasse</u>	514,82 g/mol
<u>Ausbeute</u>	85 %
<u>NMR</u>	C ₆ D ₆

δ ¹H [ppm]	0,96	CMe ₃		18 H
	1,27	NH		1 H
	7,10- 7,71	Ph	m	20 H

δ ⁷Li [ppm] 1,33

δ ¹³C [ppm]	20,75	<u>C</u> Me ₃
	29,66	C <u>Me</u> ₃
	128,53	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)
	135,36	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)
	136,48	Ph (C-1,C-4)
	141,87	Ph (C-1,C-4)

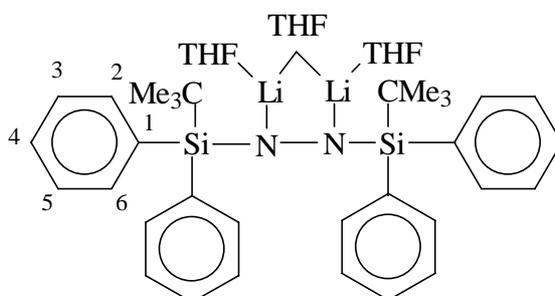
δ ²⁹Si [ppm] -15.55

Bis[N,N'-dilithium-N,N'-bis(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazid] 14

<u>Summenformel</u>	(C ₃₂ H ₃₈ N ₂ Si ₂ Li ₂) ₂
<u>Molmasse</u>	1041,63 g/mol
<u>Ausbeute</u>	95 %
<u>NMR</u>	C ₆ D ₆

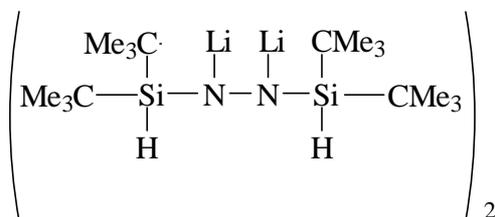
δ ¹ H [ppm]	0,88	CMe ₃		36 H
	7,10- 7,71	Ph	m	40 H
δ ⁷ Li [ppm]	1,09		b	
δ ¹³ C [ppm]	18,45	CMe ₃		
	27,81	CMe ₃		
	128,53	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	129,59	Ph (C-1,C-4)		
	134,45	Ph (C-1,C-4)		
	136,68	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
δ ²⁹ Si [ppm]	-15,45			

**N,N'-Dilithium-(N,N'-bis(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazido-tri-
tetrahydrofuranat 15**



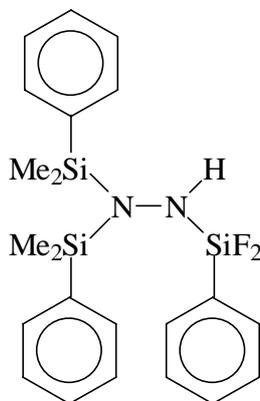
<u>Summenformel</u>	$C_{44}H_{62}N_2Si_2Li_2O_3$
<u>Molmasse</u>	737,12 g/mol
<u>Ausbeute</u>	95 %
<u>NMR</u>	C_6D_6

δ^1H [ppm]	0,95	CMe_3		18 H
	1,41	CH_2	b	
	3,42	OCH_2	b	
	7,01- 7,72	Ph	m	20 H
δ^7Li [ppm]	2,41		b	
$\delta^{29}Si$ [ppm]	-15,45			

Bis[N,N'-lithium-N,N'-bis(di-tert.-butylsilyl)hydrazid] 16

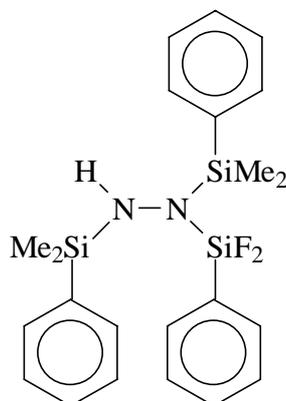
<u>Summenformel</u>	C ₂₄ H ₇₈ N ₄ Si ₄ Li ₄
<u>Molmasse</u>	563,21 g/mol
<u>Ausbeute</u>	95 %
<u>Schmelzpunkt</u>	°C (0.01mbar)
<u>NMR</u>	C ₆ C ₆

δ ¹ H [ppm]	1,15	CMe ₃	72 H
	4,98	SiH	4 H
δ ⁷ Li [ppm]	1,82		b
δ ¹³ C [ppm]	21,53	<u>C</u> Me ₃	
	30,02	C <u>Me</u> ₃	
δ ²⁹ Si [ppm]	-1,00		d, ¹ J _{SiH} = 181,6 Hz

N,N-Bis(dimethylphenylsilyl)-N'-(difluorphenylsilyl)hydrazin 17

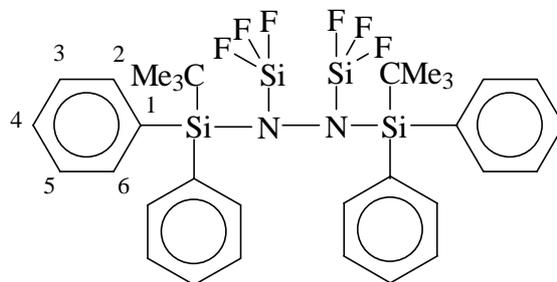
<u>Summenformel</u>	$C_{22}H_{28}N_2 F_2Si_3$
<u>Molmasse</u>	442,73 g/mol
<u>Ausbeute</u>	40 %
<u>Spunkt</u>	145 °C (0.01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 442 (20) $[M]^+$, 427 (40) $[M-Me]^+$, 412 (100) $[M-Me_2]^+$
<u>NMR</u>	$CDCl_3$ / TMS

δ 1H [ppm]	0,37	SiMe ₂	t, $^6J_{HF} = 0,8$ Hz	12 H
	2,15	NH	b	1 H
	7,20- 7,61	Ph	m	15 H
δ ^{13}C [ppm]	2,44	SiMe ₂	t, $^5J_{CF} = 1,6$ Hz	
	129,01- 140,21	Ph (8 Signale)		
δ ^{19}F [ppm]	37,58			
δ ^{29}Si [ppm]	-46,95	SiF ₂	t, $^1J_{SiF} = 271,1$ Hz	
	-0,94	SiMe ₂		

N,N'-Bis(dimethylphenylsilyl)-N-(difluorphenylsilyl)hydrazin 18

<u>Summenformel</u>	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ Si ₃
<u>Molmasse</u>	442,73 g/mol
<u>Ausbeute</u>	20 %
<u>Spunkt</u>	145 °C (0.01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 442 (20) [M] ⁺ , 427 (40) [M-Me] ⁺ , 412 (100) [M-Me ₂] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

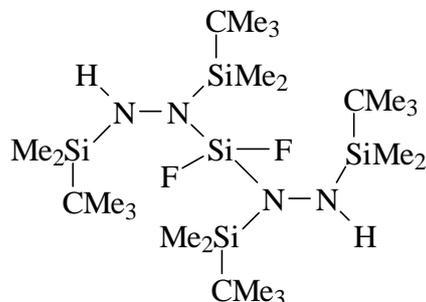
δ ¹H [ppm]	0,22	HNSiMe ₂	t, ⁶ J _{HF} = 0,2 Hz	6 H
	0,38	F ₂ NSiMe ₂	t, ⁵ J _{HF} = 0,9 Hz	6 H
	2,75	NH	b	1 H
	7,20- 7,61	Ph	m	15 H
δ ¹³C [ppm]	-1,78	F ₂ NSiMe ₂	t, ⁴ J _{CF} = 1,8 Hz	
	-1,71	HNSiMe ₂	t, ⁵ J _{CF} = 1,4 Hz	
	129,01- 140,21	Ph (12 Siganle)		
δ ¹⁹F [ppm]	0,01			
δ ²⁹Si [ppm]	-57,53	SiF ₂	t, ¹ J _{SiF} = 270,8 Hz	
	2,08	HNSiMe ₂		
	2,18	F ₂ NSiMe ₂	t, ³ J _{SiF} = 0,8 Hz	

N,N'-Bis(tert.-butyldiphenylsilyl)-N,N'-bis(trifluorsilyl)hydrazin 19

<u>Summenformel</u>	$C_{32}H_{38}N_2Si_4F_6$
<u>Molmasse</u>	676,99 g/mol
<u>Ausbeute</u>	39 %
<u>Schmelzpunkt</u>	149 °C
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 619 (30) [M- CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹ H [ppm]	0,92	CMe ₃		18 H
	6,90- 7,61	Ph	m	20 H
δ ¹³ C [ppm]	21,24	CMe ₃		
	28,62	CMe ₃		
	127,27	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	129,86	Ph (C-1,C-4)		
	137,17	Ph (C-1,C-4)		
	137,62	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
δ ¹⁹ F [ppm]	22,28			
δ ²⁹ Si [ppm]	4,73	SiC		
	-87,01	SiF	q, ¹ J _{SiF} = 215,2 Hz	

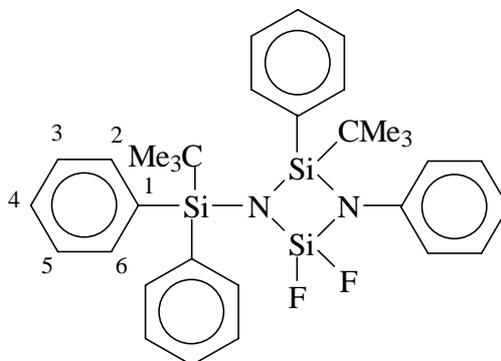
Difluor-bis[bis(tert.-butyldimethylsilyl)hydrazino]silan 20



<u>Summenformel</u>	C ₂₄ H ₆₂ N ₄ Si ₅ F ₂
<u>Molmasse</u>	585,21 g/mol
<u>Ausbeute</u>	62 %
<u>Siedepunkt</u>	181 °C (0,01 mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 584 (38) [M- CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	0,13	F ₂ SiNSiMe ₂	t, ⁵ J _{HF} = 1,0 Hz	12 H
	0,15	HNSiMe ₂		12 H
	0,87	CMe ₃		18 H
	0,94	CMe ₃		18 H
	2,25	NH	b	2 H
δ ¹³C [ppm]	-3,85	F ₂ SiNSiMe ₂	t, ⁴ J _{CF} = 2,4 Hz	
	-3,68	HNSiMe ₂	t, ⁵ J _{CF} = 1,6 Hz	
	18,30	CMe ₃		
	19,49	CMe ₃		
	26,61	CMe ₃		
27,93	CMe ₃			
δ ¹⁹F [ppm]	28,74			
δ ²⁹Si [ppm]	-69,03	SiF ₂	t, ¹ J _{SiF} = 225,1 Hz	
	11,31	Si		
	11,61	Si		

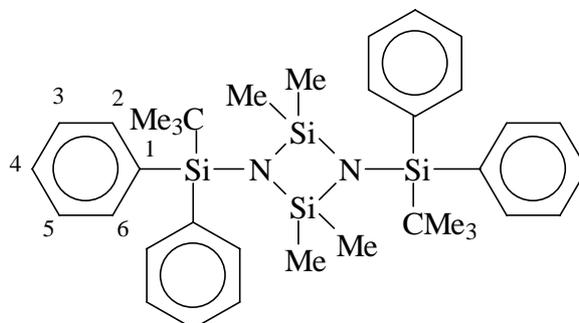
**1-tert.-Butyldiphenylsilyl-2-tert.-butyl-4,4-difluor-2,3-diphenyl-
cyclodisilazan 23**



<u>Summenformel</u>	C ₃₂ H ₃₈ N ₂ Si ₃ F ₂
<u>Molmasse</u>	572,92 g/mol
<u>Ausbeute</u>	30 %
<u>Schmelzpunkt</u>	180 °C
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 572 (5) [M] ⁺ , 515 (100) [M-CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

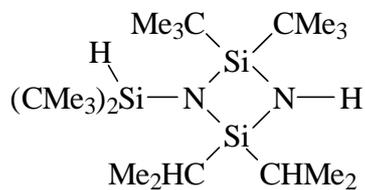
δ ¹H [ppm]	0,87	Ph ₂ SiCMe ₃		9 H
	1,00	N ₂ SiCMe ₃		9 H
	6,60- 7,70	Ph	m	20 H
δ ¹³C [ppm]	19,25	Si(CMe ₃)Ph ₂		
	21,80	Si(CMe ₃)Ph	d, ⁴ J _{CF} = 4,0 Hz	
	27,18	Si(CMe ₃)Ph ₂		
	29,09	Si(CMe ₃)Ph	d, ⁵ J _{CF} = 1,8 Hz	
	120,9-136,5	Ph(NC ₆ , SiC ₆)		
δ ¹⁹F [ppm]	31,01	F _a	d, ² J _{FF} = 89,3Hz	
	33,34	F _b	³)	
δ ²⁹Si [ppm]	-77,15	SiF ₂	t, ¹ J _{SiF} = 263,6 Hz	
	-11,25	Ph ₂ Si		
	8,79	PhSi		

³) AB-Typ

1,3-Bis(tert.-butyldiphenylsilyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan 24

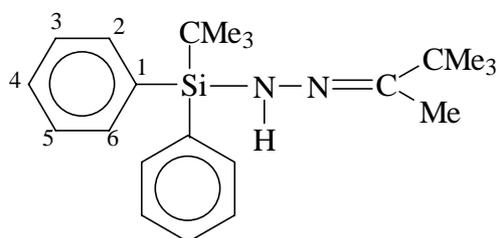
<u>Summenformel</u>	$C_{36}H_{50}N_2Si_4$
<u>Molmasse</u>	623,15 g/mol
<u>Ausbeute</u>	30 %
<u>Schmelzpunkt</u>	171 °C
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 565 (100) [M- CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹ H [ppm]	0,16	Me		12 H
	1,07	CMe ₃		18 H
	7,20- 7,72	Ph	m	20 H
δ ¹³ C [ppm]	6,71	Me		
	19,31	CMe ₃		
	28,09	CMe ₃		
	127,16	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	129,03	Ph (C-1,C-4)		
	136,44	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
δ ²⁹ Si [ppm]	-11,87	SiPh		
	8,50	SiMe		

1-Di-tert.-Butylsilyl-2-tert.-butylphenyl-4,4-difluor-3-phenyl-cyclodisilazan**25**

<u>Summenformel</u>	C ₂₂ H ₅₂ N ₂ Si ₃
<u>Molmasse</u>	428,92 g/mol
<u>Ausbeute</u>	30 %
<u>Schmelzpunkt</u>	153 °C
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 371 (100) [M- CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	C ₆ D ₆

δ ¹H [ppm]	0,65	NH		1 H
	1,19	CMe ₃		18 H
	1,22	CMe ₃		18 H
	1,25- 1,4	CHMe ₂	m	14 H
	4,33	SiH		1 H
δ ¹³C [ppm]	19,28	<u>CH</u>		
	19,78	<u>CHMe₂</u>		
	19,82	<u>CHMe₂</u>		
	21,76	<u>CMe₃</u>		
	23,75	<u>CMe₃</u>		
	29,41	<u>CMe₃</u>		
	30,23	<u>CMe₃</u>		
δ ²⁹Si [ppm]	2,73	Si(CHMe ₂) ₂		
	6,77	Si(CMe ₃) ₂		
	8,84	Si(CMe ₃) ₂		

tert.-Butylmethylketon-(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazon 26

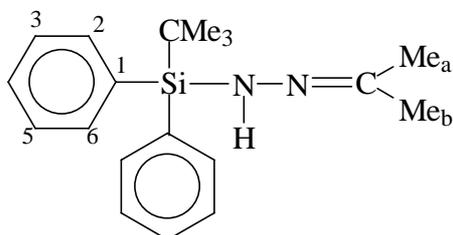
<u>Summenformel</u>	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ Si
<u>Molmasse</u>	352,59 g/mol
<u>Ausbeute</u>	65 %
<u>Schmelzpunkt</u>	103 °C
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 352 (10) [M] ⁺ , 295 (100) [M-CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	1,10	SiCMe ₃		9 H
	1,12	CCMe ₃		9 H
	1,70	Me		3 H
	5,22	NH	b	1 H
	7,20- 7,80	Ph	m	10 H

δ ¹³C [ppm]	8,51	NCMe
	19,23	SiCMe ₃
	27,73	SiCMe ₃
	28,14	CCMe ₃
	38,25	CCMe ₃
	127,43	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)
	129,25	Ph (C-1,C-4)
	135,37	Ph (C-1,C-4)
	135,69	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)
	151,67	N=C

δ ²⁹Si [ppm]	-10,53
--------------------------------	--------

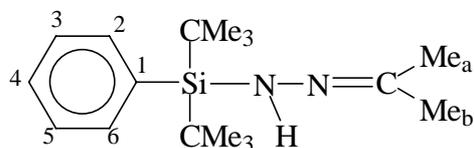
Dimethylketon-(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazon 27



<u>Summenformel</u>	$C_{19}H_{26}N_2Si$
<u>Molmasse</u>	310,51 g/mol
<u>Ausbeute</u>	65 %
<u>Schmelzpunkt</u>	96 °C
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 310 (20) $[M]^+$, 253 (100) $[M-CMe_3]^+$
<u>NMR</u>	$CDCl_3$ / TMS

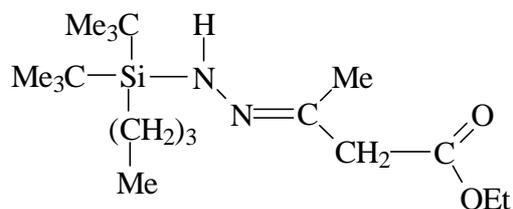
δ ¹ H [ppm]	1,11	CMe_3		9 H
	1,75	Me_a		3 H
	1,92	Me_b		3H
	5,52	NH	b	1 H
	7,20- 7,60	Ph	m	10 H
δ ¹³ C [ppm]	1,00	$NCMe_a$		
	13,82	$NCMe_b$		
	19,04	CMe_3		
	27,63	CMe_3		
	127,55	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	127,69	Ph (C-1,C-4)		
	134,81	Ph (C-1,C-4)		
	135,69	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
142,70	N=C			
δ ²⁹ Si [ppm]	-10,85			

Dimethylketon-(di-tert.-butylphenylsilyl)hydrazon 28



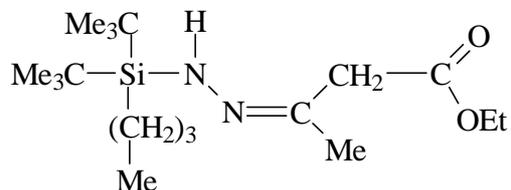
<u>Summenformel</u>	C ₁₇ H ₃₀ N ₂ Si
<u>Molmasse</u>	290,52 g/mol
<u>Ausbeute</u>	55 %
<u>Siedepunkt</u>	93 °C (0,01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 290 (10) [M] ⁺ , 233 (100) [M- CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	1,09	CMe ₃	9 H
	1,75	Me _a	3 H
	1,92	Me _b	3 H
	5,10	NH	b 1 H
	7,30- 7,70	Ph	m 5 H
δ ¹³C [ppm]	13,51	NCMe _a	
	20,33	NCMe _b	
	25,21	CMe ₃	
	28,86	CMe ₃	
	127,22	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)	
	128,70	Ph (C-1,C-4)	
	135,40	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)	
	136,02	Ph (C-1,C-4)	
	141,12	N=C	
δ ²⁹Si [ppm]	-3,26		

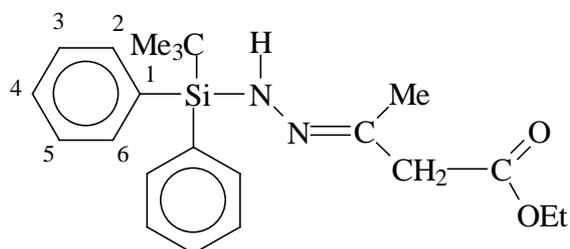
trans-Acetessigsäureethylester-N(n-butyl-di-tert.-butylsilyl)hydrazon 29

<u>Summenformel</u>	C ₁₈ H ₃₈ N ₂ SiO ₂
<u>Molmasse</u>	342,60 g/mol
<u>Ausbeute</u>	65 %
<u>Siedepunkt</u>	112 °C
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 342 (5) [M] ⁺ , 285 (100) [M- CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	0,70- 0,80	SiCH ₂	m	2 H
	0,90	MeCH ₂	t, ³ J _{HH} = 8,9 Hz	3 H
	1,00	CMe ₃		18 H
	1,24	OCH ₂ Me	t, ³ J _{HH} = 7,1 Hz	3 H
	1,20- 1,50	SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	m	4 H
	1,74	N=CMe		3 H
	3,20	N=CCH ₂		2 H
	4,12	OCH ₂ Me	q, ³ J _{HH} = 7,1 Hz	2 H
	5,01	NH	b	1 H
	δ ¹³C [ppm]	10,20	SiCH ₂	
12,55		N=CMe		
13,72		Me(CH ₂) ₃		
14,17		OCH ₂ Me		
20,77		CMe ₃		
26,82		SiCH ₂ CH ₂		
27,17		CH ₂ CH ₂ Me		
28,59		CMe ₃		
44,70		N=CCH ₂		
60,46		OCH ₂ Me		
136,77	N=C			
171,12	C=O			
δ ²⁹Si [ppm]	5,03			

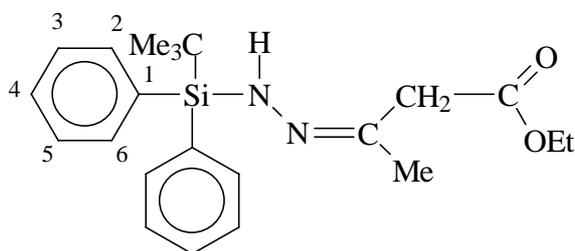
cis-Acetessigsäureethylester-N-(n-butyl-di-tert.-butylsilyl)hydrazon 30

<u>Summenformel</u>	C ₁₈ H ₃₈ N ₂ SiO ₂			
<u>Molmasse</u>	342,60 g/mol			
<u>Ausbeute</u>	15 %			
<u>Schmelzpunkt</u>	112 °C			
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 342 (5) [M] ⁺ , 285 (100) [M- CMe ₃] ⁺			
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS			
δ ¹H [ppm]	0,70- 0,80	SiCH ₂	m	2 H
	0,91	MeCH ₂	t, ³ J _{HH} = 8,9 Hz	3 H
	1,03	CMe ₃		18 H
	1,25	OCH ₂ Me	t, ³ J _{HH} = 7,1 Hz	3 H
	1,20- 1,50	SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	m	4 H
	1,96	N=CMe		3 H
	3,15	N=CCH ₂		2 H
	4,13	OCH ₂ Me	q, ³ J _{HH} = 7,1 Hz	2 H
	5,55	NH	b	1 H
δ ¹³C [ppm]	10,23	SiCH ₂		
	13,70	Me(CH ₂) ₃		
	14,17	OCH ₂ Me		
	20,74	CMe ₃		
	24,17	N=CMe		
	27,34	SiCH ₂ CH ₂		
	27,55	CH ₂ CH ₂ Me		
	29,03	CMe ₃		
	35,62	N=CCH ₂		
	61,32	OCH ₂ Me		
	134,20	N=C		
	168,30	C=O		
δ ²⁹Si [ppm]	5,08			

trans-Acetessigsäureethylester-N-(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazon 31

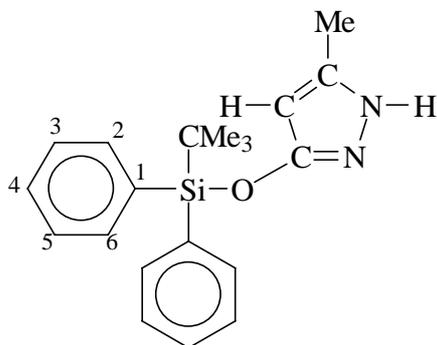
<u>Summenformel</u>	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ SiO ₂
<u>Molmasse</u>	382,58 g/mol
<u>Ausbeute</u>	45 %
<u>Siedepunkt</u>	177 °C (0,01 mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 382 (5) [M] ⁺ , 325 (100) [M- CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹ H [ppm]	1,12	CMe ₃		9 H
	1,24	OCH ₂ Me	t, ³ J _{HH} = 7,1 Hz	3 H
	1,81	N=CMe		3 H
	3,25	N=CCH ₂		2 H
	4,10	OCH ₂ Me	q, ³ J _{HH} = 7,1 Hz	2 H
	5,44	NH	b	1 H
	7,20- 7,80	Ph	m	10H
	δ ¹³ C [ppm]	12,69	N=CMe	
13,89		OCH ₂ Me		
18,86		CMe ₃		
27,41		CMe ₃		
44,27		N=CCH ₂		
60,21		OCH ₂ Me		
127,38		Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
129,20		Ph (C-1,C-4)		
134,40		Ph (C-1,C-4)		
135,37		Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
138,98	N=C			
170,52	C=O			
δ ²⁹ Si [ppm]	-10,01			

cis-Acetessigsäureethylester-N-(tert.-butyldiphenylsilyl)hydrazon 32

<u>Summenformel</u>	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ SiO ₂
<u>Molmasse</u>	382,58 g/mol
<u>Ausbeute</u>	15 %
<u>Schmelzpunkt</u>	112 °C
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 382 (5) [M] ⁺ , 325 (100) [M- CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	1,12	CMe ₃		9 H
	1,21	OCH ₂ Me	t, ³ J _{HH} = 7,1 Hz	3 H
	1,99	N=CMe		3 H
	3,24	N=CCH ₂		2 H
	4,14	OCH ₂ Me	q, ³ J _{HH} = 7,1 Hz	2 H
	6,05	NH	b	1 H
	7,2- 7,8	Ph	m	10 H
δ ¹³C [ppm]	13,85	OCH ₂ Me		
	18,71	CMe ₃		
	24,10	N=CMe		
	27,33	CMe ₃		
	35,55	N=CCH ₂		
	60,87	OCH ₂ Me		
	127,34	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	129,39	Ph (C-1,C-4)		
	134,39	Ph (C-1,C-4)		
	134,61	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	137,21	N=C		
168,28	C=O			
δ ²⁹Si [ppm]	-10,07			

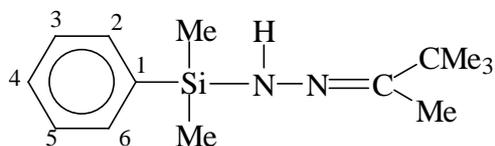
5-(tert.-Butyldiphenylsiloxy)-3-methyl-1,2-diaza-3,5-cyclopentadien 33

<u>Summenformel</u>	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ SiO
<u>Molmasse</u>	336,51 g/mol
<u>Ausbeute</u>	50 %
<u>Siedepunkt</u>	170 °C (0,01mbar)
<u>Schmelzpunkt</u>	118 °C
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 336 (5) [M] ⁺ , 279 (100) [M- CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	1,11	CMe ₃		9 H
	2,00	MeC=C		3 H
	5,05	HC=C		1 H
	7,20- 7,90	Ph	m	10 H
	9,30	NH	b	1 H

δ ¹³C [ppm]	11,29	MeC=C
	19,19	CMe ₃
	26,46	CMe ₃
	92,07	HC=C
	127,55	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)
	129,74	Ph (C-1,C-4))
	132,67	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)
	135,33	Ph (C-1,C-4))
139,98	HC=C	
159,19	N=C	

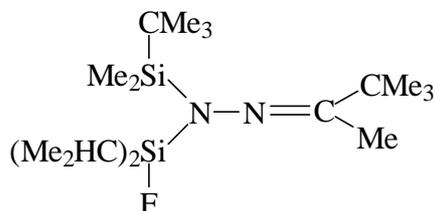
δ ²⁹Si [ppm]	4,10
--------------------------------	------

tert.-Butylmethylketon-(dimethylphenylsilyl)hydrazon 35

<u>Summenformel</u>	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ Si
<u>Molmasse</u>	248,44 g/mol
<u>Ausbeute</u>	70 %
<u>Siedepunkt</u>	65 °C (0,01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 248 (70) [M] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

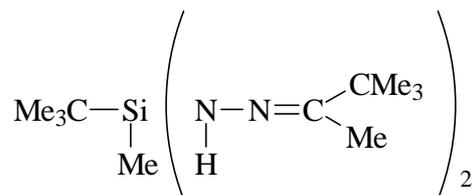
δ ¹H [ppm]	0,44	SiMe ₂		6 H
	1,07	CMe ₃		9 H
	1,60	Me		3 H
	4,00	NH		1 H
	7,20- 7,60	Ph	m	5 H
δ ¹³C [ppm]	-2,16	SiMe ₂		
	8,76	NCMe		
	27,96	CMe ₃		
	38,05	CMe ₃		
	127,63	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	129,14	Ph (C-1,C-4)		
	133,64	Ph (C-2,C-6/C-3,C-5)		
	139,03	Ph (C-1,C-4)		
151,20	N=C			
δ ²⁹Si [ppm]	-2,61			

**tert.-Butylmethylketon-(tert.-butyldimethylsilyl)diisopropylfluorsilyl-
hydrazon 38**



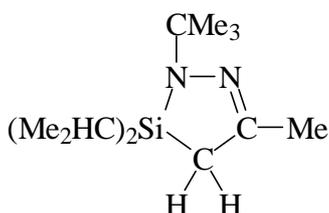
<u>Summenformel</u>	C ₁₈ H ₄₁ N ₂ Si ₂ F
<u>Molmasse</u>	360,71 g/mol
<u>Ausbeute</u>	65 %
<u>Siedepunkt</u>	110 °C (0,01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 360 (30) [M] ⁺ , 303 (100) [M-CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	0,07	SiMe ₂	d, ⁵ J _{HF} = 1,0 Hz	6 H
	0,93	SiCMe ₃	d, ⁶ J _{HF} = 0,3 Hz	9 H
	1,05- 1,10	CHMe ₂	m	14 H
	1,13	CCMe ₃		9 H
	1,92	NCMe	d, ⁶ J _{HF} = 1,0 Hz	3 H
δ ¹³C [ppm]	-4,04	SiMe ₂	d, ⁴ J _{CF} = 2,8 Hz	
	13,82	NCMe	d, ⁵ J _{CF} = 2,5 Hz	
	13,85	CHMe ₂	d, ² J _{CF} = 16,9 Hz	
	17,60	CHMe _a	d, ³ J _{CF} = 2,5 Hz	
	17,73	CHMe _b	d, ³ J _{CF} = 1,3 Hz	
	19,88	SiCMe ₃		
	27,56	SiCMe ₃	d, ⁵ J _{CF} = 0,6 Hz	
	28,05	CCMe ₃		
39,82	CCMe ₃			
180,55	N=C	d, ⁴ J _{CF} = 1,7 Hz		
δ ²⁹Si [ppm]	2,63	SiF	d, ¹ J _{SiF} = 297,9 Hz	
	8,04	SiMe ₂		

Bis(tert.-butylmethylketon-hydrazoneyl)-tert.-butylmethyilsilan 39

<u>Summenformel</u>	C ₁₇ H ₃₈ N ₄ Si
<u>Molmasse</u>	326,60 g/mol
<u>Ausbeute</u>	45 %
<u>Siedepunkt</u>	83 °C (0,01mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 326 (15) [M] ⁺ , 269 (60) [M-CMe ₃] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	0,28	SiMe		3 H
	0,99	SiCMe ₃		9 H
	1,06	CCMe ₃		18 H
	1,63	CMe		6 H
	5,35	NH	b	2 H
δ ¹³C [ppm]	-6,99	SiMe		
	8,62	NCMe		
	18,93	SiCMe ₃		
	26,67	SiCMe ₃		
	28,00	CCMe ₃		
	38,00	CCMe ₃		
	150,70	N=C		
δ ²⁹Si [ppm]	-3,47			

2-tert.-Butyl-3,3-diisopropyl-5-methyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten 40

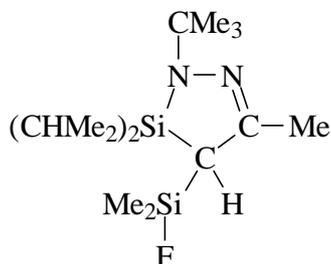
<u>Summenformel</u>	C ₁₃ H ₂₈ N ₂ Si
<u>Molmasse</u>	240,46 g/mol
<u>Ausbeute</u>	43 %
<u>Siedepunkt</u>	94°C (14 mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 240 (12) [M] ⁺ , 225 (100) [M-Me] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	0,80- 1,15	CHMe ₂		14H
	1,16	CMe ₃		9 H
	1,41	CH ₂	q, ⁴ J _{HH} = 1,0 Hz	2 H
	1,85	Me	t, ⁴ J _{HH} = 1,0 Hz	3 H

δ ¹³C [ppm]	13,73	NMe
	17,42	<u>CH</u> Me ₂
	17,58	CH <u>Me</u> ₂
	17,87	CH <u>Me</u> ₂
	21,54	CH ₂
	29,86	<u>C</u> Me ₃
	52,78	<u>C</u> Me ₃
144,36	N=C	

δ ²⁹Si [ppm]	24,07
--------------------------------	-------

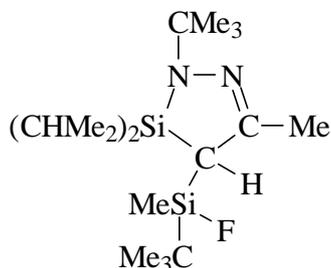
2-tert.-Butyl-3,3-diisopropyl-4-fluordimethylsilyl-5-methyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten 41



<u>Summenformel</u>	C ₁₅ H ₃₃ N ₂ Si ₂ F
<u>Molmasse</u>	316,61 g/mol
<u>Ausbeute</u>	53 %
<u>Siedepunkt</u>	75°C (0,01 mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 316 (19) [M] ⁺ , 301 (100) [M-Me] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹ H [ppm]	0,29	SiMe _a	d, ³ J _{HF} = 7,2 Hz	3 H
	0,32	SiMe _b	d, ³ J _{HF} = 7,2 Hz	3 H
	0,83 - 1,15	CHMe ₂	m	14 H
	1,20	CMe ₃		9 H
	1,52	CH	m	1 H
	1,91	CMe	d, ⁴ J _{HH} = 6,3 Hz	3 H
δ ¹³ C [ppm]	0,39	SiMe _a	d, ² J _{CF} = 15,1 Hz	
	1,24	SiMe _b	d, ² J _{CF} = 16,3 Hz	
	13,07	NCMe	d, ⁴ J _{CF} = 0,5 Hz	
	17,04	CHMe ₂	d, ⁵ J _{CF} = 0,6 Hz	
	17,81	CHMe ₂	d, ⁵ J _{CF} = 0,6 Hz	
	18,09	CHMe ₂	d, ⁴ J _{CF} = 1,5 Hz	
	24,29	CH	d, ² J _{CF} = 13,1 Hz	
	29,86	NCMe ₃		
52,78	NCMe ₃			
144,36	N=C	d, ³ J _{CF} = 1,6 Hz		
δ ¹⁹ F [ppm]	11,24			
δ ²⁹ Si [ppm]	27,38	Si(CHMe ₂) ₂	d, ³ J _{SiF} = 3,6 Hz	
	28,61	SiF	d, ¹ J _{SiF} = 282,7 Hz	

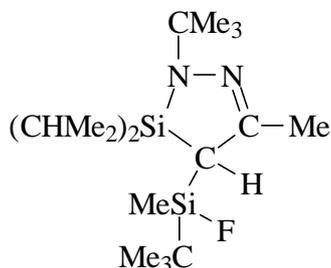
2-tert.-Butyl-4-tert.-butylfluormethylsilyl-3,3-diisopropyl-5-methyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten 42



<u>Summenformel</u>	C ₁₈ H ₃₉ N ₂ FSi ₂
<u>Molmasse</u>	358,69 g/mol
<u>Ausbeute</u>	30 %
<u>Siedepunkt</u>	86°C (0,01 mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 358 (35) [M] ⁺ , 343 (100) [M-Me] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹ H [ppm]	0,27	SiMe	d, ³ J _{HF} = 7,6 Hz	3 H
	0,84- 1,18	CHMe ₂	m	14H
	1,00	SiCMe ₃	d, ⁴ J _{HF} = 1,1 Hz	9 H
	1,22	NCMe ₃		9 H
	1,58- 1,59	CH	m	1 H
	1,98	CMe	d, ⁴ J _{HH} = 1,1 Hz	3 H
δ ¹³ C [ppm]	-4,12	Me	d, ² J _{CF} = 14,4 Hz	
	13,96	CMe		
	17,21- 18,41	CHMe ₂		
	19,55	SiCMe ₃	d, ² J _{CF} = 15,0 Hz	
	20,12	CH	d, ² J _{CF} = 14,3 Hz	
	26,12	SiCMe ₃	d, ³ J _{CF} = 1,0 Hz	
	30,08	NCMe ₃		
53,27	NCMe ₃			
142,49	N=C			
δ ¹⁹ F [ppm]	5,94			
δ ²⁹ Si [ppm]	30,23	SiF	d, ¹ J _{SiF} = 291,1 Hz	
	31,07	Si(CHMe ₂) ₂	d, ³ J _{SiF} = 0,9 Hz	

2-tert.-Butyl-4-tert.-butylfluormethylsilyl-3,3-diisopropyl-5-methyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten 43



<u>Summenformel</u>	C ₁₈ H ₃₉ N ₂ FSi ₂
<u>Molmasse</u>	358,69 g/mol
<u>Ausbeute</u>	20 %
<u>Siedepunkt</u>	86°C (0,01 mbar)
<u>MS</u>	(EI) m/z (%) = 358 (35) [M] ⁺ , 343 (100) [M-Me] ⁺
<u>NMR</u>	CDCl ₃ / TMS

δ ¹H [ppm]	0,28	SiMe	d, ³ J _{HF} = 8,0 Hz	3 H
	0,84- 1,18	CHMe ₂	m	14H
	0,99	SiCMe ₃	d, ⁴ J _{HF} = 1,1 Hz	9 H
	1,21	NCMe ₃		9 H
	1,58- 1,59	CH	m	1 H
	1,99	CMe	d, ⁴ J _{HH} = 1,1 Hz	3 H
δ ¹³C [ppm]	-2,16	Me	d, ² J _{CF} = 16,0 Hz	
	13,78	CMe		
	17,21- 18,41	CHMe ₂		
	19,89	SiCMe ₃	d, ² J _{CF} = 12,6 Hz	
	20,12	CH	d, ² J _{CF} = 14,3 Hz	
	26,69	SiCMe ₃	d, ³ J _{CF} = 1,2 Hz	
	30,05	NCMe ₃		
53,34	NCMe ₃			
140,77	N=C			
δ ²⁹Si [ppm]	28,64	SiF	d, ¹ J _{SiF} = 296,6 Hz	
	29,84	Si(CHMe ₂) ₂	d, ³ J _{SiF} = 4,4 Hz	

7 Literaturverzeichnis

- [1] B. J. Aylett, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2** (1956) 325.
- [2] U. Wannagat, W. Liehr, *Angew. Chem.*, **69** (1957) 783.
- [3] U. Wannagat, W. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **297** (1958) 129-136.
- [4] U. Wannagat, W. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **299** (1959) 341.
- [5] H. Niederprüm, U. Wannagat, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **311** (1961) 270.
- [6] U. Wannagat, C. Krüger, H. Niederprüm, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **321** (1963) 198.
- [7] F. Höfler, U. Wannagat, *Mh. Chem.*, **97** (1966) 1598.
- [8] O. Scherer, D. Biller, M. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2** (1966) 103.
- [9] N. Wiberg, W. C. Joo, W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 661-662, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **7** (1968) 640-641.
- [10] K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, **107** (1969) 1247.
- [11] N. Wiberg, M. Veith, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 3176.
- [12] K. Seppelt, H. H. Eysel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **384** (1971) 147.
- [13] K.H. Linke, H.J. Goeshausen, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 3438.
- [14] N. Wiberg, E. Weinberg, W.-C. Joo, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 1764-1766.
- [15] K. Bode, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.*, **40** (1996) 1.
- [16] S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, *Organometallics*, **13** (1994) 3985.
- [17] C. Drost, U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1413-1416.
- [18] N.W. Mitzel, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 345-350.
- [19] U. Klingebiel, G. Wendenburg, A. Meller, *Mh. Chem.*, **11** (1978) 289-296.
- [20] K. Bode, C. Drost, C. Jäger, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Zak, J. Organomet. Chem.*, **482** (1994) 285-292.
- [21] K. Bode, M.W. Gluth, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, E. Pohl, M. Schäfer, H. Witte-Abel, *Phosphorus, Sulphur, Silicon*, **108** (1996) 121-140.
- [22] W. Clegg, M. Haase, H. Hluchy, U. Klingebiel, G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*; **116** (1983) 290-298.
- [23] K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **621** (1995) 500-505.
- [24] C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.*, **414** (1991) 307-310.

- [25] S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1632.
- [26] H. Witte-Abel, U. Klingebiel, M. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624** (1998) 271.
- [27] H. Hluchy, *Dissertation*, Universität Göttingen (1981).
- [28] R. E. Bailey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 5369-5370.
- [29] R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, **16** (1977) 1-31.
- [30] U. Schöllkopf, *Angew. Chem.*, **19** (1970) 795-805, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9** (1970) 763.
- [31] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York (1970).
- [32] R. West, P. Boudjouk, *Intra-Sci. Chem. Rep.*, **7** (1973) 65.
- [33] R. West, P. Boudjouk, T.A. Matuszko, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5184.
- [34] M.T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **16** (1977) 33.
- [35] R. Wolfgramm, T. Müller, U. Klingebiel, *Organometallics*, **17** (1998) 3222-3226.
- [36] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Angew. Chem.*, **70** (1958) 745.
- [37] R. West, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 3987.
- [38] P. Boudjouk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 5901.
- [39] R. West, P. Nowakowski, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5620.
- [40] R. Wolfgramm, U. Klingebiel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **624** (1998) 1035.
- [41] U. Klingebiel, P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, **4** (1979) 457-460.
- [42] U. Klingebiel, P. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **178**, (1979) 409-421.
- [43] W. Clegg, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **B 35** (1979) 2243-2244.
- [44] U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, **11** (1980) 1898-1903.
- [45] O. Graalman, M. Hesse, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G.M. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **514** (1994) 49-60.
- [46] W. Clegg, O. Graalman, M. Haase, U. Klingebiel, G.M. Sheldrick, P. Werner, G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Ber.*, **116** (1983) 282-289.
- [47] U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **482** (1981) 65-72.
- [48] M. Hesse, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **501** (1983) 57-60.
- [49] K. Knipping, C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996) 1215-1221.
- [50] H. Scholz, U. Schwabe, *Taschenbuch der Arzneibehandlung*, Fischer-Verlag, Stuttgart, 11. Auflage, (1997) 786.

- [51] W. Beyer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirzel-Verlag, Stuttgart, 21. Auflage, (1988).
- [52] H. Witte-Abel, C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.*, **585** (1999) 341-347.
- [53] F.H Allan, S. Bellard, M.D. Brice, B.A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B.G. Hummelink-Peters. O. Kennard, W.D.S. Motherwell, J.R. Rodgers, D.G. Watson, The Cambridge Crystallographic Data Center: Computer-Based Search, Retrieval, Analysis and Display of Information, *Acta Cryst.*, B35 (1979) 2331.
- [54] G. Gemünd, H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, *Chem. Ber.*, **129** (1996) 1335-1344.
- [55] S. Schmatz, *Privatmitteilung*, (1999).
- [56] R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, **306** (1986) 295.
- [57] U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 807, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 815.
- [58] J. Hluchy, U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 292, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 301.
- [59] C. Drost, *Dissertation*, Universität Göttingen (1992).
- [60] Revision B1-E1: M.J. Frisch, G.M. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnsons, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Otiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, R.S. Repogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 94, Revisions B1-E1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1995).
- [61] W. Clegg, *Acta Crystallogr.*, Sect. C, **40** (1984) 529.
- [62] H. Witte-Abel, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* (1997) 771.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung(en)
b	breit
d	Dublett
dvd	Dublett vom Dublett
EI	Elektronenstoßionisation
eV	Elektronenvolt
FI	Feldionisation
h	Stunde(n)
Hal	Halogen
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
m	Multiplett
Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ÖLP	Ölpumpenvakuum
Ph	Phenyl
pm	Picometer
ppm	parts per million
q	Quartett
sept	Septett
t	Triplett
Tab.	Tabelle
tert., t-	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan

Publikationen

1. Eike Gellermann, Uwe Klingebiel, Martina Schäfer, „tert.-Butyldiphenylsilylhydrazine - ein Baustein für Tetrakis(silyl)hydrazine, Silylhydrazone und O-Silylpyrazolone“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1999), im Druck.
2. Eike Gellermann, Uwe Klingebiel, Henning Witte-Abel, „Silylhydrazines- Lithium Derivatives, Oxidation and Condensation Reactions“, *Organosilicon Chemistry IV*, (Ed.: N. Auner, J. Weis), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, im Druck.
3. Eike Gellermann, Uwe Klingebiel, Martina Schäfer, Henning Witte-Abel, „Cyclische Silylhydrazine — Kristallstrukturen isomerer fünf- und sechsgliedriger Ringe“, *Z. Naturforsch.*, (1999), eingereicht.

Kongreßbeiträge

1. Eike Gellermann, Uwe Klingebiel, Henning Witte-Abel, „Lithium-silylhydrazides - Reactions, Isomerisations, Rings“, OMCOS, Göttingen, 20.-25. Juli 1997.
2. Eike Gellermann, Uwe Klingebiel, Henning Witte-Abel, „Lithium-derivatives of silylhydrazines - Reactions, Isomerisations, Rings“, 2nd International Conference on the Chemistry of the Alkali- and Alkaline Earth Metals, Erlangen, 17.-20. September 1997.
3. Eike Gellermann, Uwe Klingebiel, „Silylhydrazines - Lithium Derivatives, Oxidation and Condensation Reactions“, IV. Münchener Silicontage, München, 07.-08. April 1998.
4. Eike Gellermann, Michael Jendras, Uwe Klingebiel, „Lithium Derivatives of FSiN-Compounds - Structures and Applications in Preparative Chemistry“, 12th European Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, 29. August - 2. September 1998.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel danke ich besonders für die Stellung des interessanten Themas dieser Arbeit und die allzeit gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. A. Meller danke ich für das Übernehmen des Korreferats.

Der Otto Vahlbruch-Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Dem technischen Personal des Hauses möchte ich meinen Dank für die erwiesene Hilfsbereitschaft aussprechen, besonders Gernot und Wolfgang für die Diskussionen im Zusammenhang mit kernresonanzspektroskopischen Problemen.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. S. Schmatz für die quantenchemischen Berechnungen, die er für mich durchgeführt hat.

Für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen möchte ich mich bei Thomas, Fabio, Matthias, Regine und Martina bedanken.

Mein besonderer Dank geht an die Mitarbeiter der Abteilung Klingebiel für die angenehme Atmosphäre. Danke sage ich besonders den beiden Laborkollegen Pete und Henning für ihre Verrücktheiten und ihren Humor, den ich mit ihnen teilen konnte. Für ihre Hilfsbereitschaft möchte ich Reinhard und Petra Dank sagen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Thomas, Thommy und Egbert für die großartige Unterhaltung während der Mittagspausen.

Danke sagen möchte ich Pete, Egbert, Uwe, Thommy und Matthias für das Korrekturlesen dieses Werkes.

Danke Tina für die schöne Zeit.

Meinen Eltern gilt mein besonderer Dank, weil sie immer für mich da waren und mich mit allen Mitteln unterstützt haben.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Eike Arno Gellermann
geboren	18.08.1970 in Sande (Kreis Friesland)
Eltern	Georg und Annemarie Gellermann, geb. Rieken
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

schulische Ausbildung

1977 - 1981	Grundschule Neustadtgödens
1981 - 1983	Orientierungsstufe Sande
1983 - 1990	Mariengymnasium Jever
14.05.90	allgemeine Hochschulreife/Abitur

gesetzlicher Grundwehrdienst

Juli 1990 - Juni 1991	nach der Grundausbildung zum Sanitätssoldat in List (Sylt) sechswöchiges Krankenhauspraktikum, danach Tätigkeit auf der Krankenstation des Sanitätszentrums Wilhelmshaven
-----------------------	--

Studium

Okt. 1991 - Sept. 1993	<i>Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg</i> Chemie/Mathematik (Lehramt an Gymnasien)
18. März 1993	Zwischenprüfung
Okt. 1993 - Sept. 1994	<i>University of Bath</i> (England) Chemie/Mathematik/Englisch (visiting student)
seit Oktober 1994	<i>Georg-August-Universität Göttingen</i> Chemie/Mathematik (Lehramt an Gymnasien)
seit Oktober 1995	Informatik (als Erweiterungsfach)
Juli 1996 - Jan. 1997	experimentelle Staatsexamensarbeit bei Herrn Prof. Dr. Uwe Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie
17. Juni 1997	1. Staatsexamen in Chemie/Mathematik (Lehramt an Gymnasien)
seit Juni 1997	Dissertation bei Herrn Prof. Dr. Uwe Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie