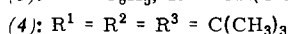
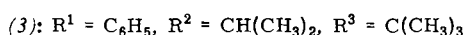
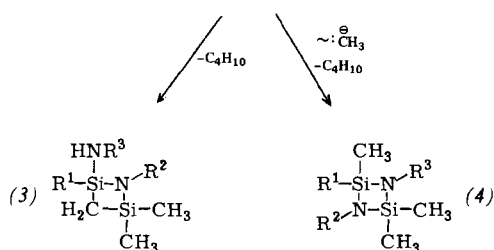
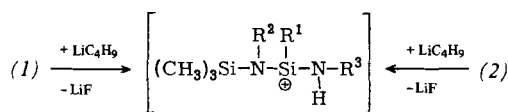
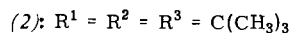
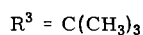
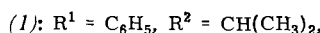
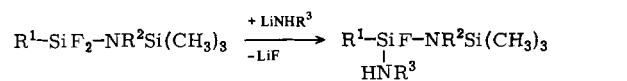


tion von Lithiumfluorid und Butan die Dimerisierung zugunsten einer nucleophilen Umlagerung am positivierten Silicium unterdrückt wird^[3].

Eine geringfügige Variation (Verringerung) der Größe der Substituentengruppen am zentralen Siliciumatom solcher Monoalkylamino-fluorsilane, z.B. in (1), führt – wie wir jetzt gefunden haben – unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu einem andersartigen, in der Siliciumchemie neuen Cyclisierungsprozeß⁽⁴⁾. Bei intakter Monoalkylaminogruppe wird aufgrund der hohen Reaktivität der Silicenium-Zwischenstufe ein Proton aus einer Methylsilylaminogruppe unter Ringschluß zu (3) und Butanbildung abgespalten.

Hingegen reagiert das sperriger als (1) aufgebaute Amino-fluorsilan (2) wieder in bekannter Weise^[3] unter Wanderung eines Methanid-Ions und Ringschluß zu (4); dies sowie die Butanbildung mit dem Wasserstoffatom der Monoalkylamino-gruppe gilt als Nachweis für das Auftreten eines Silicenium-Ylids^[3].



tert-Butylamino-isopropyl(trimethylsilyl)amino-fluorphenylsilan (1):

Ausbeute 90 %; K_p = 63 °C/0.01 Torr; MS (70 eV): m/e = 326 (rel. Int. 26 %, M⁺); IR: 3400 cm⁻¹ (νNH); ¹H-NMR: 0.17 [Me₃Si, J_{HF} = 0.4 Hz], 1.21 [Me₂C, J_{HF} = 1.2 Hz], 1.24 [Me₃C, J_{HF} = 0.3 Hz], 3.45 [CH, J_{HF} = 2.0 Hz], 7.6 ppm [C₆H₅].

tert-Butylamino-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino-*tert*-butylfluorsilan (2):

Ausbeute 75 %; $K_p = 66^\circ\text{C}/0.01$ Torr; MS (70 eV): $m/e = 320$ (1 %, M^+); IR: 3400 cm^{-1} (ν_{NH}); $^1\text{H-NMR}$: 0.30 [Me_3Si], 0.89 [Me_3C , $J_{\text{HF}} = 1.3$ Hz], 1.26 [Me_3CNH , $J_{\text{HF}} = 0.6$ Hz], 1.43 ppm [Me_3CNSi , $J_{\text{HF}} = 0.5$ Hz]; $^{19}\text{F-NMR}$: -32.5 ppm.

1-Isopropyl-2,2-dimethyl-4-tert-butylamino-4-phenyl-1-aza-2,4-disilacyclobutan
(3):

Ausbeute 70 %; $K_p = 69^\circ\text{C}/0.01$ Torr; MS (70 eV): $m/e = 306$ (8 %, M^+); IR: 3400 cm^{-1} (ν_{NH}); $^1\text{H-NMR}$: 0.28, 0.34 [MeSi], 0.39 [CH_2Si_2], 1.08 [Me_2C], 1.32 [Me_3C], 1.5 [NH], 3.37 [CH], 7.48 ppm [C_6H_5].

1,3-Bis(tert-butyl)-2,2-dimethyl-4-tert-butyl-4-methyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (4):

Ausbeute 75 %; Fp=102°C; MS (70eV): $m/e=300$ (1 %, M^+); 1H -NMR: 0.32, 0.35 [MeSi], 1.08 [Me₃CSi], 1.20 ppm [Me₃CN].

¹H-NMR-Spektren: 30proz. Lösung in CH₂Cl₂, TMS int.

¹⁹F-NMR-Spektren: 30proz. Lösung in CH₂Cl₂, C₆F₆ int.

Die Elementaranalyse ergab für alle Verbindungen korrekte Werte.

Bei Änderung der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) beobachtet man in Abhängigkeit von den Substituenten R erwartungsgemäß Übergänge zwischen den drei Cyclisierungsarten^[5]. Als Nebenprodukt könnte bei den Umlagerungsreaktionen auch das entsprechende n-butylsubstituierte Cyclobutan isoliert werden.

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.1 mol Monoalkylaminofluorsilan [(1), (2)] wird unter Rühren bei Raumtemperatur 0.11 mol C_4H_9Li (15proz. Lösung in Hexan) getropft. In exothermer Reaktion werden LiF und C_4H_{10} abgespalten. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch 12 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Abziehen des Hexans werden die heterocyclischen Produkte im Vakuum destilliert [(3)] oder sublimiert [(4)].

Eingegangen am 8. Juni 1976 [Z 512]

CAS-Registry-Nummern :

(1): 60253-73-8 / (2): 60253-74-9 / (3): 60253-75-0 /

(4): 60253-76-1 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 60253-77-2 /

$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 60253-78-3 / $\text{LiNHC}(\text{CH}_3)_3$: 37828-549.

[1] U. Klingebiel u. A. Meller, Chem. Ber. 109, 2430 (1976).

[2] U. Klingebiel u. A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[3] U. Klingebiel u. A. Meller, *Angew. Chem.* 88, 307 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 312 (1976).

[4] C. R. Bennett u. D. C. Bradley, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 29.

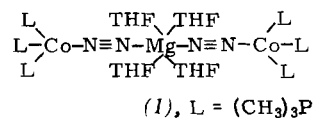
[5] U. Klingebiel u. A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

Ein neuartiger hetero-bimetallischer Distickstoff-Komplex^[**]

Von Reinhard Hammer, Hans-Friedrich Klein, Ulrich Schubert,
Albin Frank und Gottfried Huttner[*]

Phosphankomplexe des Cobalts in niedrigen Oxidationsstufen neigen zur Aufnahme von molekularem Stickstoff^[1]. Es hatte daher überrascht, daß die Verbindungen $L_4CoH^{(2)}$ und $L_4Co^{[3, 4]}$ [$L = (CH_3)_3P$] diese Neigung nicht zu zeigen schienen.

Wir haben nun gefunden, daß die in der Regel glatt verlaufende Reduktion von $\text{CoCl}_2/(\text{CH}_3)_3\text{P}$ in Tetrahydrofuran durch Magnesiumspäne^[41] unter N_2 als Schutzgas, die zu L_4Co führt, bei veränderten Bedingungen einen ungewöhnlichen Schritt weitergeht: Bei fünffachem Überschuß an Magnesium und längeren Reaktionszeiten (3 d, 20°C) hellt sich die dunkelbraune Lösung reproduzierbar nach orangegelb auf. Aus ihrem Rückstand wird durch Extraktion mit Pentan/THF (50:1) in guten Ausbeuten (70 %) eine orangefarbene, diamagnetische Verbindung (1) [Zers. $> 82^\circ\text{C}$, $\nu(\text{NN})$: 2068 cm^{-1} in Hexan,



[*] Dipl.-Chem. R. Hammer, Doz. Dr. H.-F. Klein [+], Dr. U. Schubert,
Dipl.-Chem. A. Frank und Doz. Dr. G. Huttner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[⁺] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.