

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

MONO-, BIS-, TRIS-, TETRAKIS(SILYL)HYDRAZINE, BIS-UND TRIS(HYDRAZINO)SILANE: SYNTHES UND KRISTALLSTRUKTUREN

Katrin Bode^a; Uwe Klingebiel^a; Henning Witte-abel^a; Matthias Gluth^a; Mathias Noltemeyer^a; Regine Herbst-irmer^a; Martina Schäfer^a; Walid Shomaly^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen, Germany ^b Department of Chemistry, Bethlehem University, Bethlehem West Bank, Israel

To cite this Article Bode, Katrin , Klingebiel, Uwe , Witte-abel, Henning , Gluth, Matthias , Noltemeyer, Mathias , Herbst-irmer, Regine , Schäfer, Martina and Shomaly, Walid(1996) 'MONO-, BIS-, TRIS-, TETRAKIS(SILYL)HYDRAZINE, BIS-UND TRIS(HYDRAZINO)SILANE: SYNTHES UND KRISTALLSTRUKTUREN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 108: 1, 121 – 140

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608029646

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608029646>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

MONO-, BIS-, TRIS-, TETRAKIS(SILYL)HYDRAZINE, BIS- UND TRIS(HYDRAZINO)SILANE: SYNTHES UND KRISTALLSTRUKTUREN

KATRIN BODE, UWE KLINGEBIEL,[†] HENNING WITTE-ABEL,
 MATTHIAS GLUTH,[‡] MATHIAS NOLTEMEYER,[‡] REGINE HERBST-IRMER[‡]
 und MARTINA SCHÄFER[‡]

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

und

WALID SHOMALY[‡]

*Bethlehem University, Department of Chemistry, P.O. Box,
 Bethlehem West Bank, Israel*

(Received August 15, 1995)

Bulky fluorosilanes react with monolithiated hydrazine to give the stable mono(silyl)hydrazines H_2N-NHR 1–3 [$R = Si(CMe_3)_2Me$ (1), $R = Si(CMe_3)_2Ph$ (2), $R = SiCMe_3(CHMe_2)_2$ (3)]. In a condensation reaction the symmetric bis(silyl)hydrazines 4 and 5 are obtained by 2 and 3 losing hydrazine. The reaction of lithiated 1, 2 and 3 with fluorosilanes leads to the formation of the asymmetric bis(silyl)hydrazines $RHN-NHR'$, 6–10 [$R = Si(CMe_3)_2Me$, $R' = Si(CMe_3)Me_2$ (6), $R = Si(CMe_3)_2Ph$, $R' = Si(CMe_3)_2F$ (7), $R = SiCMe_3(CHMe_2)_2$, $R' = Si(CMe_3)_2F$ (8), $R = Si(CMe_3)_2Ph$, $R' = Si(CHMe_2)_2F$ (9), $R = SiCMe_3(CHMe_2)_2$, $R' = Si(CHMe_2)_2F$ (10)]. The lithium derivatives of *N,N'*-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydrazine (11) and *N-tert*-butyl-*N'*-trimethylsilylhydrazine (12) have been isolated and the crystal structures have been determined. In the reaction of 12 with difluorodimethylsilane and *tert*-butylfluorodimethylsilane the substitution products $(CMe_3)HN-N(SiMe_3)R$ 13 and 14 are formed [$R = SiFMe_2$ (13), $R = Si(CMe_3)Me_2$ (14)]. The tris(silyl)hydrazines 15 and 16 are formed in the reaction of 11 with SiF_4 (15) and $PhSiF_3$ (16). Lithiated 6 reacts with $PhSiF_3$ to give the structural isomers $RHN-NR'R''$ 17 and $RR''N-NHR'$ 18 ($R = Si(CMe_3)_2Me$, $R' = Si(CMe_3)_2Me$, $R'' = SiPhF_2$), while in the reaction of lithiated 6 with $(Me_2HC)_2SiF_2$ only the tris(silyl)hydrazine $RR''N-NHR'$ 19 is formed [$R' = Si(CHMe_2)_2F$]. 17–19 are the first silylhydrazines, which are substituted by three different silyl groups. By treating dilithiated 6 with two equivalents SiF_4 the tetrakis(silyl)hydrazine $R(F_3Si)N-N(SiF_3)R'$ ($R = Si(CMe_3)_2Me$, $R' = Si(CMe_3)_2Me$) 20 is formed. The tetrakis(silyl)hydrazine $Me_3Si(PhF_2Si)N-N(SiF_2Ph)SiMe_3$ 21 is obtained in the reaction of dilithiated bis(trimethylsilyl)hydrazine with two equivalents $PhSiF_3$. We isolated single crystals of 21 and determined its crystal structure. Two equivalents lithiated 3 react with $(CMe_3)_2SiF_2$ to give the bis(hydrazino)silane $(CMe_3)_2Si[NH-NHSi(CHMe_2)_2(CMe_3)]_2$ 22. The reaction of lithiated *N,N*-dimethylhydrazine with 18 or with *N*-(trifluorosilyl)-*N'*-(trimethylsilyl)-*N'*,*N'*-[bis(trimethylsilyl)]hydrazine leads to the formation of the asymmetric bis(hydrazino)silanes $FPhSi[RHN-NR']_2[HN-NMe_2]$ ($R = Si(CMe_3)_2Me$, $R' = Si(CMe_3)Me_2$) 23 and $F_2Si[(Me_3Si)N-N(SiMe_3)_2][HN-NMe_2]$ 24. By treating 24 again with lithiated *N,N*-dimethylhydrazine the tris(hydrazino)silane 26 is obtained. Finally we discuss the crystal structure of the difluoro-bis[tris(trimethylsilyl)hydrazino]silane 25.

Voluminöse Fluorsilane reagieren mit monolithiertem Hydrazin zu den stabilen Mono(silyl)hydrazinen H_2N-NHR 1–3 [$R = Si(CMe_3)_2Me$ (1), $R = Si(CMe_3)_2Ph$ (2), $R = SiCMe_3(CHMe_2)_2$ (3)]. Durch Kondensation entstehen unter Abgabe von Hydrazin aus 2 und 3 die symmetrischen Bis(silyl)hydrazine 4 und 5. Reaktionen von lithiertem 1, 2 und 3 mit Fluorsilanen führen zur Bildung der unsymmetrischen Bis(silyl)hydrazine $RHN-NHR'$ 6–10 [$R = Si(CMe_3)_2Me$, $R' = Si(CMe_3)Me_2$ (6), $R = Si(CMe_3)_2Ph$, $R' = Si(CMe_3)_2F$ (7), $R = Si(CMe_3)_2(CHMe_2)_2$, $R' = Si(CMe_3)_2F$ (8), $R = Si(CMe_3)_2Ph$, $R' = Si(CHMe_2)_2F$ (9), $R = Si(CMe_3)_2(CHMe_2)_2$, $R' = Si(CHMe_2)_2F$ (10)]. Die Kristallstruktur des monolithierten *N,N'*-

[†]Korrespondenzautor.

[‡]Kristallstruktur analyse.

Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydrazins **11** wird vorgestellt und mit der des Monolithiumderivates des N-(*tert*-Butyl)-N'-(trimethylsilyl)hydrazins **12** verglichen. Umsetzungen von **12** mit Difluordimethylsilan bzw. mit *tert*-Butylfluordimethylsilan führen zur Bildung der dreifach substituierten Hydrazine $(\text{CMe}_3)\text{HN}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R}$ **13** bzw. **14** [$\text{R} = \text{SiFMe}_2$ (**13**), $\text{R} = \text{Si}(\text{CMe}_3)\text{Me}_2$ (**14**)]. Die Tris(silyl)hydrazine **15** und **16** entstehen in der Reaktion von **11** mit SiF_4 (**15**) und PhSiF_3 (**16**). Bei der Reaktion des lithiierten **6** mit PhSiF_3 entstehen die Strukturisomere $\text{RHN}-\text{NR}'\text{R}''$ **17** und $\text{RR}''\text{N}-\text{NHR}'$ **18** ($\text{R} = \text{Si}(\text{CMe}_3)\text{Me}_2$, $\text{R}' = \text{Si}(\text{CMe}_3)_2\text{Me}$, $\text{R}'' = \text{SiPhF}_2$), während mit $(\text{Me}_2\text{HC})_2\text{SiF}_2$ nur das Tris(silyl)hydrazin $\text{RR}''\text{N}-\text{NHR}'$ **19** gebildet wird [$\text{R}'' = \text{Si}(\text{CHMe}_3)\text{F}$]. **17**–**19** sind die ersten Silylhydrazine, die drei verschiedene Silylgruppen tragen. Die Umsetzung von dilithiiertem **6** mit zwei Äquivalenten SiF_4 führt zur Bildung des Tetrakis(silyl)hydrazins $\text{R}(\text{F}_3\text{Si})\text{N}-\text{N}(\text{SiF}_3)\text{R}'$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{CMe}_3)\text{Me}_2$, $\text{R}' = \text{Si}(\text{CMe}_3)_2\text{Me}$) **20**. Analog dazu entsteht das Tetrakis(silyl)hydrazin $\text{Me}_3\text{Si}(\text{PhF}_2\text{Si})\text{N}-\text{N}(\text{SiPhF}_2)\text{SiMe}_3$ **21** bei der Reaktion von dilithiiertem Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit zwei Äquivalenten PhSiF_3 . Die Kristallstruktur von **21** wird diskutiert. Das Bis(hydrazino)silan $(\text{CMe}_3)_2\text{Si}[\text{NH}-\text{NHSi}(\text{CHMe}_2)_2(\text{CMe}_3)]_2$ **22** wird gebildet bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten lithiiertem **3** mit einem Äquivalent $(\text{CMe}_3)_2\text{SiF}_2$. Die Reaktion von lithiiertem N,N-Dimethylhydrazin mit **18** bzw. mit (Trifluorsilyl)-[tris(trimethylsilyl)]hydrazin führt zur Bildung der unsymmetrischen Bis(hydrazino)silane $\text{FPhSi}[\text{RHN}-\text{NR}'][\text{HN}-\text{NMe}_2]$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{CMe}_3)_2\text{Me}$, $\text{R}' = \text{Si}(\text{CMe}_3)\text{Me}_2$) **23** bzw. $\text{F}_2\text{Si}[(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\text{HN}-\text{NMe}_2]$ **24**. Durch erneute Umsetzung von **24** mit lithiiertem N,N-Dimethylhydrazin entsteht das Tris(hydrazino)silan **26**. Das zu **23** analog dargestellte Difluor-bis[tris(trimethylsilyl)hydrazino]silan **25** wurde kristallstrukturanalytisch untersucht.

Key words: Silylhydrazines, *tert*-butylsilylhydrazines, bis- and tris(hydrazino)silanes, crystal structure.

EINLEITUNG

Acyclische silylsubstituierte Hydrazine sind durch intermolekulare Halogenwasserstoffabspaltung aus Hydrazin und Halogensilanen^{1–3} oder durch Lithiumhalogenidabspaltung aus lithiierten Hydrazinen und Halogensilanen³ zugänglich. Das erste und bis 1993 einzige Mono(silyl)hydrazin, das 1958 von Wannagat *et al.* synthetisierte Triphenylsilylhydrazin, kondensiert bereits beim Erreichen des Schmelzpunktes von 90°C zum entsprechenden Bis(silyl)hydrazin. Durch den Einsatz von kinetisch stabilisierenden Gruppen am Silicium gelang uns kürzlich die Synthese dreier weiterer Mono(silyl)hydrazine.^{4–6} Die von uns verfolgte Synthesemethode basiert auf der intermolekularen Lithiumfluoridabspaltung aus lithiiertem Hydrazin und Fluorsilan. Die Stabilität der dargestellten Mono(silyl)hydrazine ermöglicht auf diesem Syntheseweg den gezielten Aufbau von symmetrischen und unsymmetrischen Bis(silyl)hydrazinen, die ihrerseits als Precursor für Tris- und Tetrakis(silyl)hydrazine dienen.^{4–10}

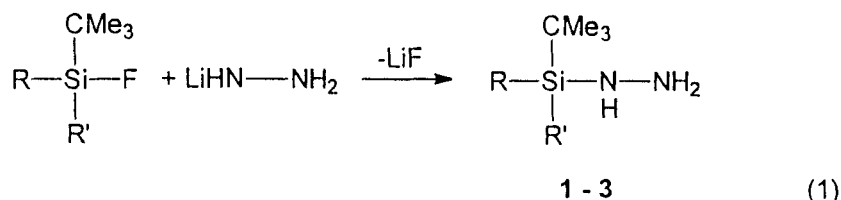
Bisher sind folgende Silylhydrazine bzw. -hydrazide strukturell untersucht worden: das Lithium-di-*tert*-butylmethylsilylhydrazid,⁵ das monolithiierte Bis(trimethylsilyl)hydrazin,^{7,12} das dilithiierte Bis(trimethylsilyl)hydrazin,^{11,12} das dilithiierte N-Phenyl-N'-trimethylsilylhydrazin,¹² das dilithiierte N,N'-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydrazin¹² sowie das Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid.^{8,13} Nachdem lange Zeit nur eine Elektronenbeugung des Tetrakis(silyl)hydrazins bekannt war,¹⁴ wurde inzwischen auch eine Kristallstruktur eines Tetrakis(silyl)hydrazins beschrieben.⁹

In dieser Arbeit stellen wir Darstellung und Reaktionen stabiler Mono- und Bis(silyl)hydrazine, Mono- und Bis(silyl)-*tert*-butylhydrazine sowie Tris- und Tetrakis(silyl)hydrazine vor. Ausgehend von diesen Verbindungen berichten wir über symmetrische und unsymmetrische Bis(hydrazino)silane und über erste Tris(hydrazino)silane. Schließlich diskutieren wir die Kristallstruktur eines *tert*-Butylsilylhydrazids, eines Bis(silyl)hydrazids, eines Tetrakis(silyl)hydrazins und stellen die erste Struktur eines Bis(hydrazino)silans vor.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mono(silyl)hydrazine

Durch die Reaktion folgender sterisch anspruchsvoller mono- bzw. difluorfunktioneller Silane mit lithiiertem Hydrazin gelingt unter Lithiumfluoridabspaltung die Synthese der entsprechenden Mono(silyl)hydrazine 1–3:



| | R | R' |
|----|-------------------|-------------------------------|
| 15 | CMe ₃ | Me |
| 2 | CMe ₃ | C ₆ H ₅ |
| 3 | CHMe ₂ | CHMe ₂ |

Bis(silyl)hydrazine

Die dargestellten Mono(silyl)hydrazine 1–3 sind bemerkenswert stabil und neigen erst bei langem Tempern zur Kondensation, wodurch N,N'-Bis(di-*tert*-butylphenylsilyl)hydrazin 4 sowie N,N'-Bis(*tert*-butyldiisopropylsilyl)hydrazin 5 in guten Ausbeuten gebildet werden.

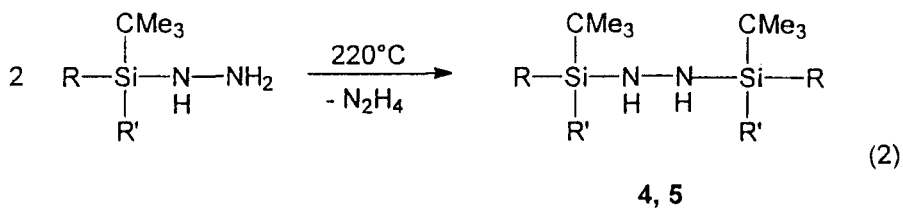
Die unsymmetrischen Bis(silyl)hydrazine 6–10 können gezielt über Lithiierung der Mono(silyl)hydrazine und anschließende Reaktion mit Fluorsilanen dargestellt werden.

Da bisher lediglich ein Monolithiumderivat eines Bis(silyl)hydrazins, und zwar das Monolithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid-dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid,^{7,12} bekannt ist, interessierte der Aufbau eines voluminöseren monolithiierten Bis(silyl)hydrazins im Kristall. Dazu wurde das N,N'-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydrazin mit einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium versetzt.

Kristallstruktur von 11

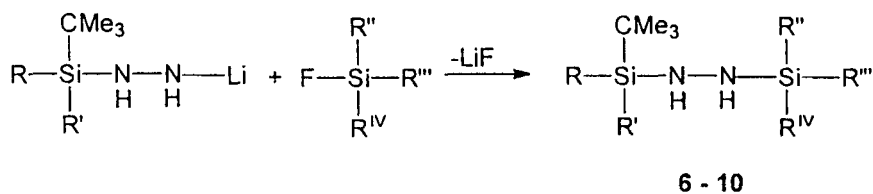
Aus THF wurden röntgentaugliche, farblose Einkristalle von 11 erhalten, die in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisierten. Abbildung 1 zeigt eines der vier Moleküle. In Tabelle I sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel wiedergegeben.

Die monomeren Einheiten sind über ein kristallographisches Inversionszentrum zu Dimeren verbrückt, somit entsteht ein tricyclisches System aus einem (Li—N)₂-Vierring und zwei LiN₂-Dreiringen, die eine Art Leiterstruktur ausbilden. Dies ermöglicht einen größtmöglichen Abstand der Silylgruppen der einzelnen monomeren Einheiten untereinander. Die Koordination des Lithiumkations wird abgesättigt durch die Base THF.

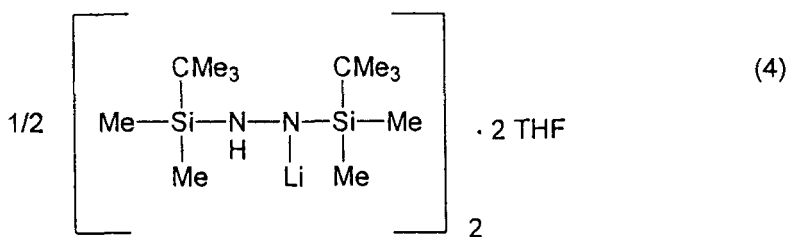
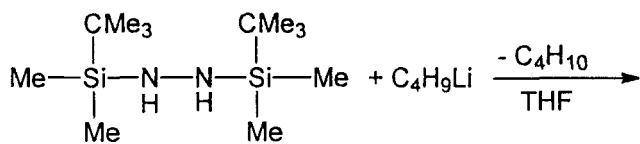


4: R = CMe₃, R' = C₆H₅

5: R = R' = CHMe₂



| | R | R' | R'' | R''' | R ^{IV} | (3) |
|-----------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----|
| 6 | CMe ₃ | Me | CMe ₃ | Me | Me | |
| 7 | CMe ₃ | C ₆ H ₅ | CMe ₃ | CMe ₃ | F | |
| 8 | CHMe ₂ | CHMe ₂ | CMe ₃ | CMe ₃ | F | |
| 9 | CMe ₃ | C ₆ H ₅ | CHMe ₂ | CHMe ₂ | F | |
| 10 | CHMe ₂ | CHMe ₂ | CHMe ₂ | CHMe ₂ | F | |

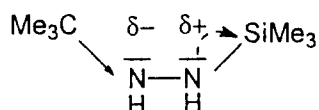


Dieses Lithiumderivat unterscheidet sich erheblich vom lithiierten Bis(trimethylsilyl)hydrazin, das in etherischen Lösungsmitteln neben dem Monolithiumderivat des N,N-Bis(trimethylsilyl)hydrazins das dilithiierte Bis(trimethylsilyl)hydrazin bildet.^{7,12}

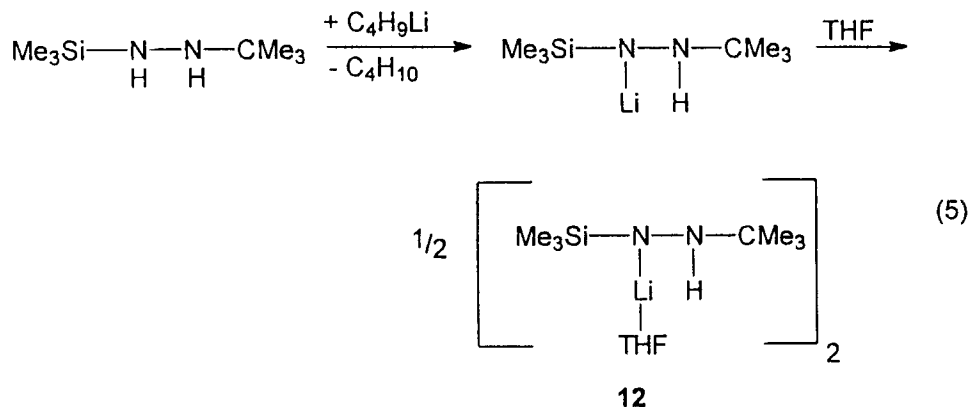
Bei der Lithiierung des N-(*tert*-Butyl)-N'-(trimethylsilyl)hydrazins stellt sich die Frage, welches Proton bei der Metallierung abgespalten wird. Hierbei sind zwei gegenläufige Aspekte zu berücksichtigen:

1) Für eine Lithiierung des Silylstickstoffs spricht, daß dieser im Vergleich zum organisch substituierten Stickstoff weniger basisch ist. Die N—H-Bindung ist somit schwächer, was eine leichtere Abspaltung des Protons zur Folge haben könnte.

2) Für eine Koordination des lewis-sauren Lithiums an den *tert*-Butylstickstoff spricht dessen stärkere Basizität.



Diese Überlegungen werden durch den Vergleich von Tris(silyl)- mit Trimethylaminen gestützt: In Tris(silyl)aminen ist der Stickstoff planar und nicht basisch, während der Stickstoff in Trimethylaminen basischen Charakter hat und von pyramidalen Gestalt ist.²

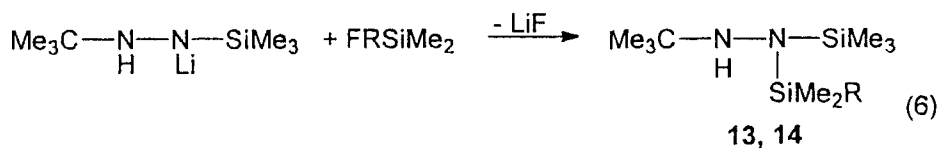


Kristallstruktur von 12

Die Kristallstruktur zeigt, daß der Silylstickstoff lithiiert wurde. Im Kristall weist **12** große Ähnlichkeit mit **11** auf. **12** besitzt ebenfalls ein Inversionszentrum und liegt wie **11** in Form eines (Li—N)₂-Vierrings als Dimer vor. Das Lithiumion bindet die N₂-Einheit "side-on" und den Silylstickstoff zusätzlich "end on." Die vierte zur Absättigung benötigte Koordination bildet das Li⁺-Ion zu einem THF-Molekül aus, wodurch es tetraedrisch umgeben ist. Der Silylstickstoff ist im Festkörper nicht planar, sondern ebenfalls tetraedrisch koordiniert. Auffällig ist die trotz der Lithium-Koordination kurze Si—N-Bindungslänge von 170, 1(2) pm.

Umsetzungen von **12** mit Fluorsilanen führen unter Lithiumfluoridabspaltung erwartungsgemäß zur Substitution am Silylstickstoff:

Versetzt man **12** mit Difluordimethylsilan bzw. mit *tert*-Butylfluordimethylsilan, so entstehen die Verbindungen **13** und **14**:



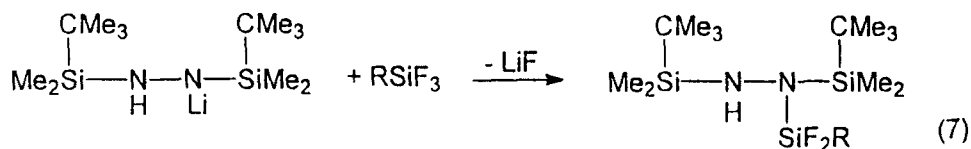
13: R = F

14: R = CMe₃

Einen eindeutigen Beweis für die Substitution am Silylnickstoff erbringt das NMR-Spektrum des ¹⁵N-Kerns, in dem das Stickstoffsignal keine Si-Seitenbanden aufweist, welche bei einer Si—N—H-Koordination deutlich zu sehen sein müßten.

Tris- und Tetrakis(silyl)hydrazine

Durch Reaktion von **11** mit Tetrafluorsilan bzw. Trifluorphenylsilan entstehen die Tris(silyl)hydrazine **15** und **16**.



15: R = F

15, 16

16: R = C₆H₅

Das Monolithiumderivat des N-(Di-*tert*-butylmethylsilyl)-N'-(*tert*-butyldimethylsilyl)hydrazins **6** reagiert mit Trifluorphenylsilan unter Bildung von **17** und **18**, den ersten Tris(silyl)hydrazinen, die drei unterschiedliche Silylgruppierungen tragen.

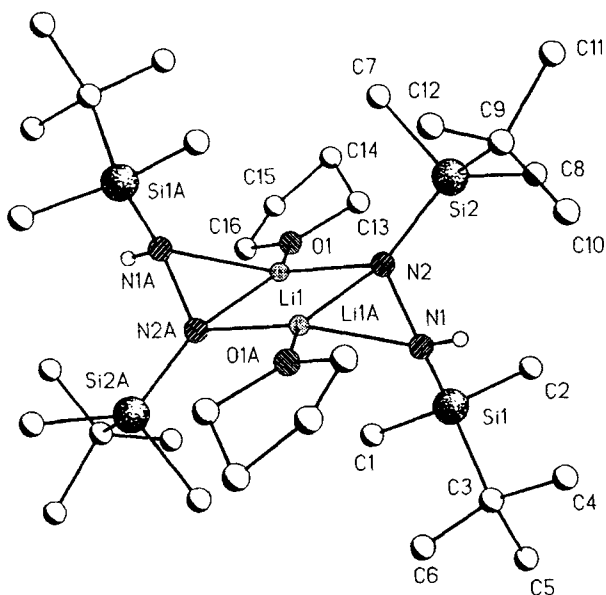


ABBILDUNG 1 Struktur eines Dimers von **11**.

TABELLE I
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 11

| | | | |
|---------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Si(1)-N(1) | 169.5(6) | Si(1)-N(1') | 188.4(13) |
| Si(2)-N(2') | 165.9(11) | Si(2)-N(2) | 180.6(7) |
| N(1)-N(2) | 151.4(9) | N(1)-Li(1)#1 | 211.8(11) |
| N(2)-Li(1)#1 | 196.3(10) | N(2)-Li(1) | 204.1(11) |
| N(1')-N(2') | 148(2) | N(1')-Li(1)#1 | 189.4(13) |
| N(1')-Li(1) | 211(2) | N(2')-Li(1)#1 | 216.1(14) |
| Li(1)-O(1) | 194.3(8) | Si(3)-N(3) | 170.6(4) |
| Si(3)-N(3') | 189(2) | Si(4)-N(4') | 166.9(14) |
| Si(4)-N(4) | 176.2(5) | N(3)-N(4) | 150.2(6) |
| N(3)-Li(2)#2 | 211.3(9) | N(4)-Li(2)#2 | 197.7(8) |
| N(4)-Li(2) | 203.2(9) | N(3')-N(4') | 150(2) |
| N(3')-Li(2)#2 | 192(2) | N(3')-Li(2) | 216(2) |
| N(4')-Li(2)#2 | 214(2) | Li(2)-O(2) | 196.1(7) |
| Si(5)-N(5) | 171.1(4) | Si(5)-N(5') | 187.3(14) |
| Si(6)-N(6') | 165.3(14) | Si(6)-N(6) | 175.9(5) |
| N(5)-N(6) | 150.2(6) | N(5)-Li(3) | 210.1(8) |
| N(6)-Li(3) | 199.7(8) | N(6)-Li(3)#3 | 202.8(9) |
| N(5')-N(6') | 150(2) | N(5')-Li(3) | 199(2) |
| N(5')-Li(3)#3 | 212(2) | N(6')-Li(3) | 218(2) |
| Li(3)-O(3) | 197.2(8) | Si(7)-N(7) | 172.7(4) |
| Si(8)-N(8) | 169.8(4) | N(7)-N(8) | 150.4(5) |
| N(7)-Li(4) | 207.1(8) | N(8)-Li(4)#4 | 202.0(8) |
| N(8)-Li(4) | 203.0(8) | Li(4)-O(4) | 195.2(8) |
| | | | |
| N(2)-N(1)-Li(1)#1 | 62.9(4) | N(1)-N(2)-Li(1)#1 | 73.8(4) |
| N(1)-N(2)-Li(1) | 116.1(6) | Li(1)#1-N(2)-Li(1) | 71.2(4) |
| N(2')-N(1')-Li(1)#1 | 78.6(7) | N(2')-N(1')-Li(1) | 111.3(11) |
| Li(1)#1-N(1')-Li(1) | 71.0(6) | N(1')-N(2')-Li(1)#1 | 59.2(6) |
| N(1')#1-Li(1)-O(1) | 136.0(7) | O(1)-Li(1)-N(2)#1 | 134.3(5) |
| O(1)-Li(1)-N(2) | 115.6(5) | N(2)#1-Li(1)-N(2) | 108.8(4) |
| N(1')#1-Li(1)-N(1') | 109.0(6) | O(1)-Li(1)-N(1') | 114.9(5) |
| O(1)-Li(1)-N(1)#1 | 109.1(4) | N(2)#1-Li(1)-N(1)#1 | 43.4(3) |
| N(2)-Li(1)-N(1)#1 | 127.9(5) | N(1')#1-Li(1)-N(2')#1 | 42.2(5) |
| O(1)-Li(1)-N(2')#1 | 107.6(6) | N(1')-Li(1)-N(2')#1 | 122.3(7) |
| N(4)-N(3)-Li(2)#2 | 63.7(3) | N(3)-N(4)-Li(2)#2 | 73.4(3) |
| N(3)-N(4)-Li(2) | 119.0(4) | Li(2)#2-N(4)-Li(2) | 71.8(3) |
| N(4')-N(3')-Li(2)#2 | 76.6(9) | N(4')-N(3')-Li(2) | 106.6(11) |
| Li(2)#2-N(3')-Li(2) | 70.1(6) | N(3')-N(4')-Li(2)#2 | 60.6(8) |

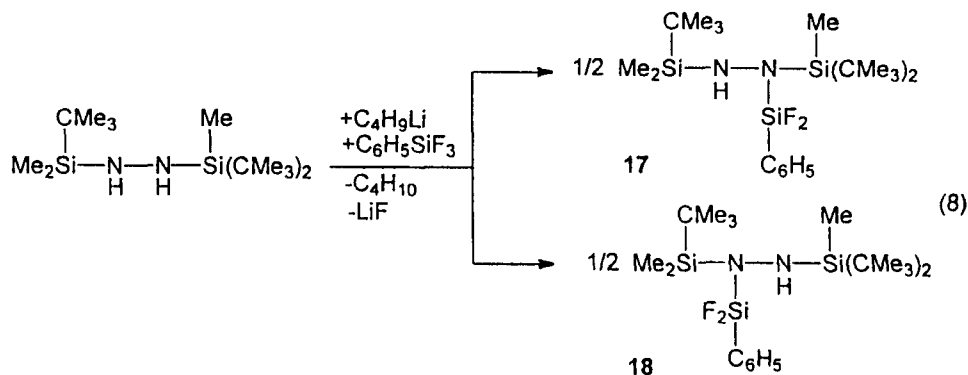
TABELLE I (Continued)

| | | | |
|---------------------|----------|-----------------------|-----------|
| N(3')#2-Li(2)-O(2) | 136.0(7) | O(2)-Li(2)-N(4)#2 | 134.4(5) |
| O(2)-Li(2)-N(4) | 115.5(4) | N(4)#2-Li(2)-N(4) | 108.2(3) |
| O(2)-Li(2)-N(3)#2 | 109.3(4) | N(4)#2-Li(2)-N(3)#2 | 42.9(2) |
| N(4)-Li(2)-N(3)#2 | 129.5(4) | N(3')#2-Li(2)-N(4')#2 | 42.9(5) |
| O(2)-Li(2)-N(4')#2 | 107.6(6) | N(3')#2-Li(2)-N(3') | 109.9(6) |
| O(2)-Li(2)-N(3') | 113.9(6) | N(4')#2-Li(2)-N(3') | 120.3(7) |
| N(6)-N(5)-Li(3) | 64.9(3) | N(5)-N(6)-Li(3) | 72.2(3) |
| N(5)-N(6)-Li(3)#3 | 118.6(4) | Li(3)-N(6)-Li(3)#3 | 71.4(4) |
| N(6')-N(5')-Li(3) | 75.9(9) | N(6')-N(5')-Li(3)#3 | 106.2(10) |
| Li(3)-N(5')-Li(3)#3 | 69.8(6) | N(5')-N(6')-Li(3) | 62.3(8) |
| O(3)-Li(3)-N(5') | 136.6(6) | O(3)-Li(3)-N(6) | 134.3(4) |
| O(3)-Li(3)-N(6)#3 | 115.7(4) | N(6)-Li(3)-N(6)#3 | 108.6(4) |
| O(3)-Li(3)-N(5) | 107.9(4) | N(6)-Li(3)-N(5) | 42.9(2) |
| N(6)#3-Li(3)-N(5) | 130.2(4) | O(3)-Li(3)-N(5')#3 | 113.1(6) |
| N(5')-Li(3)-N(5')#3 | 110.2(6) | O(3)-Li(3)-N(6') | 109.4(6) |
| N(5')-Li(3)-N(6') | 41.9(5) | N(5')#3-Li(3)-N(6') | 120.5(7) |
| N(8)-N(7)-Li(4) | 67.0(3) | N(7)-N(8)-Li(4)#4 | 120.9(3) |
| N(7)-N(8)-Li(4) | 70.0(3) | Li(4)#4-N(8)-Li(4) | 71.8(4) |
| O(4)-Li(4)-N(8)#4 | 114.1(4) | O(4)-Li(4)-N(8) | 134.4(4) |
| N(8)#4-Li(4)-N(8) | 108.2(4) | O(4)-Li(4)-N(7) | 109.4(4) |
| N(8)#4-Li(4)-N(7) | 132.8(4) | N(8)-Li(4)-N(7) | 43.0(2) |

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1, -y+1, -z+1 #2 -x+1, -y+1, -z #3 -x+1, -y, -z

#4 -x+2, -y+2, -z+1



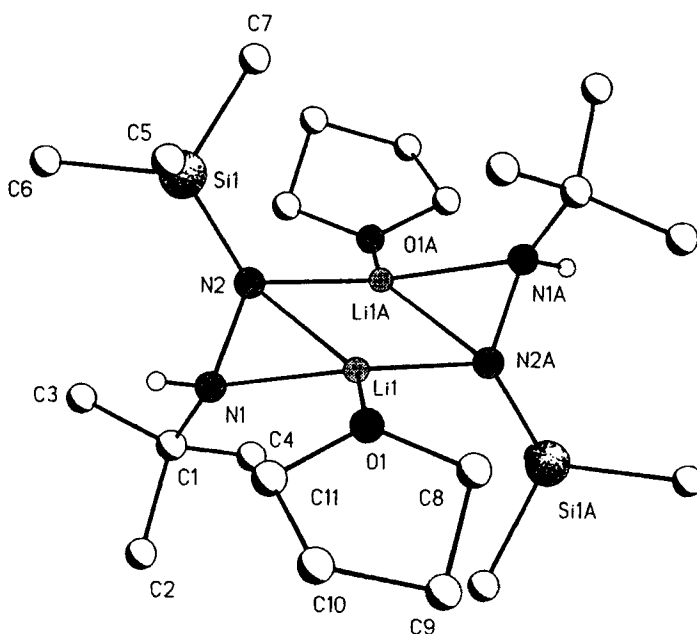


ABBILDUNG 2 Kristallstruktur von 12.

TABELLE II
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 12

| | | | |
|-------------------|------------|--------------------|------------|
| Li(1)-O(1) | 196.7(3) | Li(1)-N(2)#1 | 199.0(3) |
| Li(1)-N(1) | 201.5(3) | Li(1)-N(2) | 208.8(3) |
| N(1)-N(2) | 148.5(2) | N(2)-Si(1) | 170.1(2) |
| O(1)-Li(1)-N(2)#1 | 115.3(2) | O(1)-Li(1)-N(1) | 110.6(2) |
| N(2)#1-Li(1)-N(1) | 129.3(2) | O(1)-Li(1)-N(2) | 135.3(2) |
| N(2)#1-Li(1)-N(2) | 107.00(14) | N(1)-Li(1)-N(2) | 42.39(8) |
| N(2)-N(1)-Li(1) | 71.41(12) | N(1)-N(2)-Li(1)#1 | 116.67(14) |
| N(1)-N(2)-Li(1) | 66.20(11) | Li(1)#1-N(2)-Li(1) | 73.00(14) |

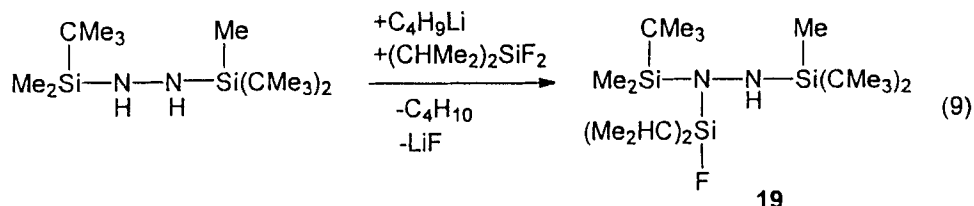
Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1, -y+1, -z

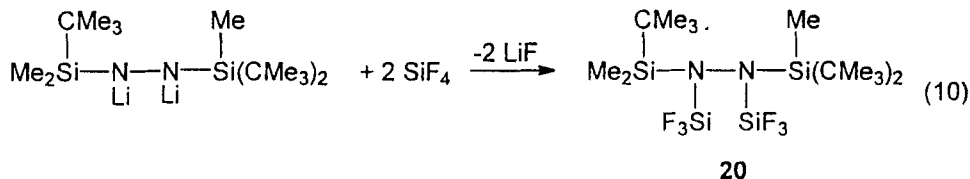
Die Isomeren entstehen im Verhältnis 17:18 = 1:3. Voraussetzung für die Isomerisierung ist auch hier wie in 11 eine "side-on"-Koordination des Lithiumions im Lithiumderivat von 6.

Je nach sterischem Anspruch der Reaktionspartner wird durch die "side-on"-Koordination eine dem System "passende" Substitution ermöglicht. So entsteht bei

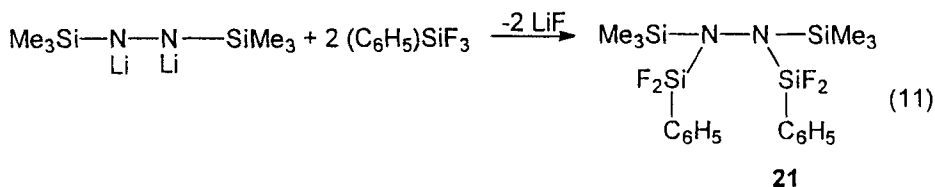
der Umsetzung von lithiiertem **6** mit Difluordiisopropylsilan das Tris(silyl)hydrazin **19**, so daß für den Reaktionsverlauf eine kinetische Steuerung angenommen werden kann.



Tetrakis(silyl)hydrazine sind bisher wenig untersucht worden, konnten jedoch auf verschiedenem Weg dargestellt werden.^{3,8-10} Die von uns verfolgte Synthesemethode basiert auf der Reaktion von dilithiierten Bis(silyl)hydrazinen oder lithiierten Tris(silyl)hydrazinen mit Fluorsilanen. So reagiert dilithiiertes **6** mit zwei Äquivalenten Tetrafluorsilan zum Tetrakis(silyl)hydrazin **20** oder dilithiiertes Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit Trifluorphenylsilan zu **21**:



Dadurch, daß das Dilithiumderivat im Kristall tetramer als N,N'-Dilithium-N,N'-bis(silyl)hydrazid vorliegt,^{11,12} kann erklärt werden, daß bei Reaktionen mit Fluorsilanen keine Isomerenbildung erfolgt ist.



21 konnte in Form farbloser Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

Kristallstruktur von **21**

Abbildung 3 zeigt die erste Kristallstruktur eines unsymmetrisch substituierten Tetrakis(silyl)hydrazins. Mit einer Winkelsumme von 360° um N1 und N2 zeigen die Stickstoffatome der Hydrazineinheit eine planare Koordinationsgeometrie. Diese Geometrie ist vergleichbar mit der des Si₂NNSi₂-Gerüsts, das durch Elektronenbeugung bestimmt wurde,¹⁴ und der kürzlich publizierten Silylhydrazine: (PhSiH₂)₂-N—N-(SiH₂Ph)₂,⁹ des 1,6-Diaza-2,5,7,10-tetrasil[4.4.0]bicyclodecan¹⁵ und Bis(1-aza-2,6-disila-1-cyclohexyl).¹⁵ Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung des Fluors am Silicium sind die Bindungen N1—Si2 bzw. N2—Si4 mit 169,8(3) bzw. 169,9(3) pm verkürzt, wodurch die benachbarten Si—N-Bindungen N1—Si1 bzw. N2—Si3 dementsprechend um mehr als 6 pm gestreckt werden (177,1(3) bzw.

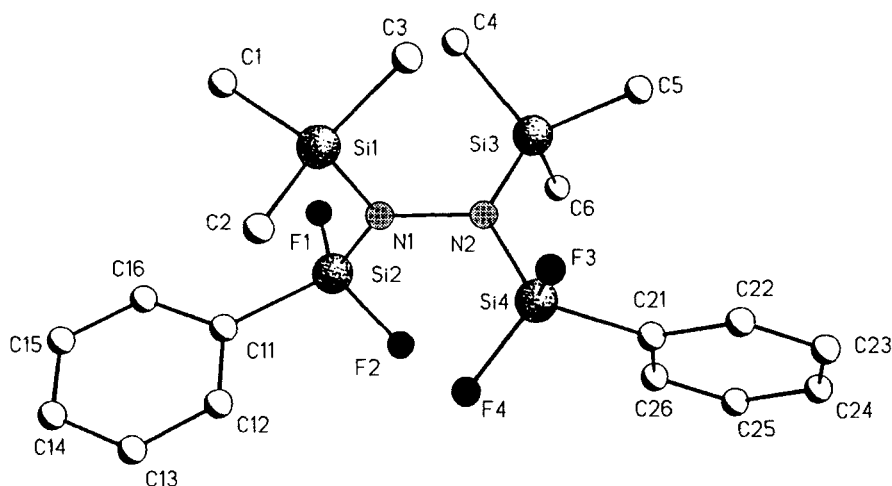


ABBILDUNG 3 Kristallstruktur von 21.

TABELLE III
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 21

| | | | |
|----------------------|------------|----------------------|------------|
| N(1) - N(2) | 149.6(3) | N(1) - Si(2) | 169.8(3) |
| N(1) - Si(1) | 177.1(3) | N(2) - Si(4) | 169.9(3) |
| N(2) - Si(3) | 175.9(3) | | |
| N(2) - N(1) - Si(2) | 114.6(2) | N(2) - N(1) - Si(1) | 118.5(2) |
| Si(2) - N(1) - Si(1) | 126.79(13) | N(1) - N(2) - Si(4) | 112.6(2) |
| N(1) - N(2) - Si(3) | 117.4(2) | Si(4) - N(2) - Si(3) | 130.05(13) |

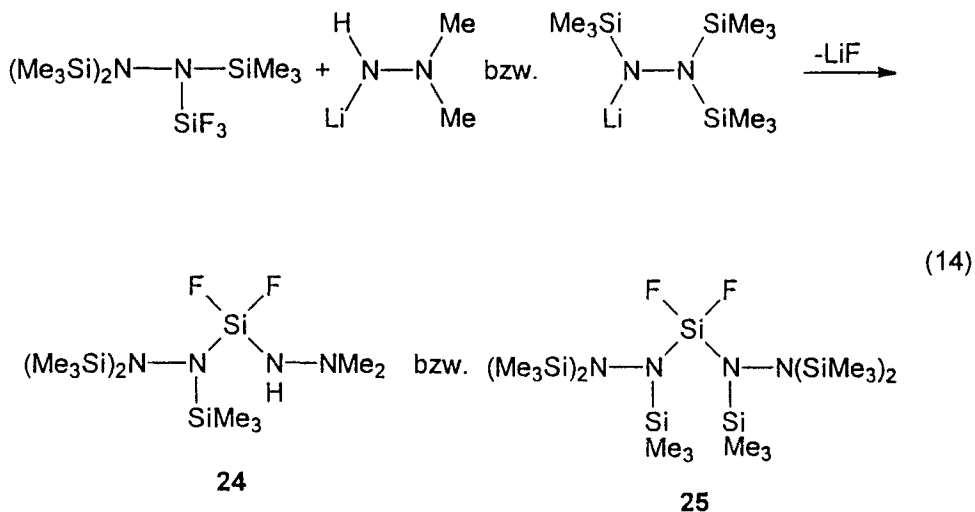
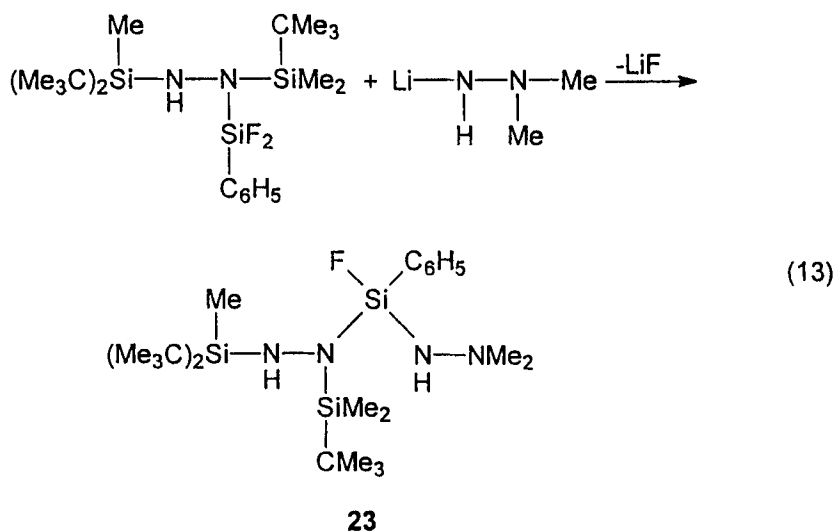
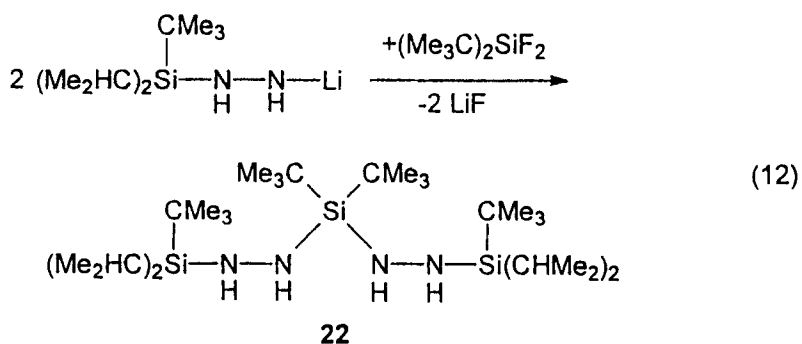
175,9(3) pm). Die N—N-Bindungslänge liegt bei 149,6(3) pm. Die N—N-Bindungslängen im Hydrazin (144,9 pm) oder im Tetrasilylhydrazin (145,7 pm)¹⁴ wurden durch Elektronenbeugung bestimmt. Im Tetrakis(phenylsilyl)hydrazin wurde der N—N-Abstand mit 148,2 pm gefunden.⁹

Bis- und Tris(hydrazino)silane

Obwohl Zn- Cd- und Hg-verbrückte Silylhydrazine schon 1970 synthetisiert wurden,¹⁶ konnten Bis(hydrazino)silane erst kürzlich beschrieben werden.^{7,8}

Zur Darstellung dieser Verbindungsklasse können a) Mono-, b) Bis-, c) Tris- und d) Tetrakis(silyl)hydrazine dienen.

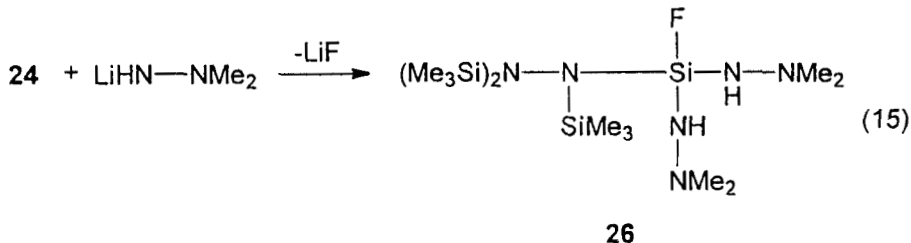
- Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten lithiiertem **3** mit Di(*tert*-butyl)difluorsilan entsteht das Bis(hydrazino)silan **22**.
- Das Bis(trimethylsilyl)hydrazin reagiert mit Tetrafluorsilan zum Difluor-bis[N,N'-bis(trimethylsilyl)hydrazino]silan.⁷
- Das Tris(silyl)hydrazin **18** ist aufgrund seiner Fluorfunktionalität ein geeigneter Precursor für Bis(hydrazino)silane: Es reagiert mit lithiiertem N,N-Dimethylhy-



drazin unter Lithiumfluoridabspaltung zu **23**, einem unsymmetrischen Bis(hydrazino)silan.

d) Das (Trifluorsilyl)-[tris(trimethylsilyl)]hydrazin⁸ reagiert mit lithiiertem N,N-Dimethylhydrazin bzw. Tris(trimethylsilyl)hydrazin^{8,13} zu den unsymmetrischen Bis(hydrazino)silanen **24** und **25**.⁸

Die Fluorfunktionalität der Verbindung **24** ermöglichte durch Umsetzung mit lithiiertem N,N-Dimethylhydrazin die Darstellung des Tris(hydrazino)silans **26**.



25 fällt in Form farbloser Einkristalle an, die in der monoklinen Raumgruppe C2/c kristallisierten.

Kristallstruktur von **25**

Abbildung 4 zeigt die erste Kristallstruktur eines Bis(hydrazino)silans. Die beiden Stickstoffatome (N1, N2) besitzen annähernd eine planare Umgebung. Der Si1—N2—Si3-Winkel ist auf 135,1(1)° aufgeweitet. Der elektronenzug des Fluors am Si1 bewirkt, daß die Bindung Si1—N2 mit 170,8(1) pm erheblich kürzer ist als die Bindungen Si2—N1, Si3—N2 bzw. Si4—N1 (176,2(1), 176,0(1) bzw. 175,0(1) pm).

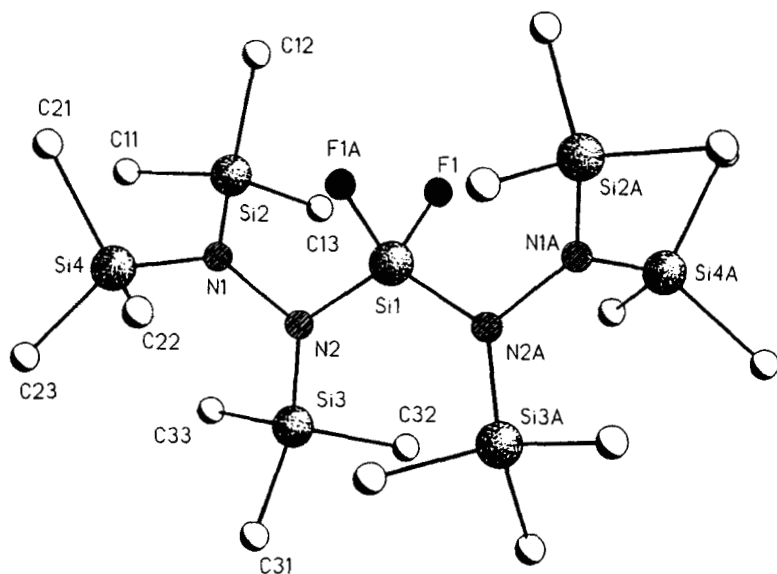


ABBILDUNG 4 Kristallstruktur von **25**.

TABELLE IV
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **25**

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| Si(1)-F(1) | 157.76(11) | Si(1)-N(2) | 170.76(14) |
| Si(2)-N(1) | 176.16(14) | Si(3)-N(2) | 175.97(14) |
| Si(4)-N(1) | 174.98(14) | N(1)-N(2) | 149.9(2) |
| F(1)-Si(1)-F(1)#1 | 101.12(10) | F(1)-Si(1)-N(2) | 109.42(6) |
| F(1)#1-Si(1)-N(2) | 107.20(6) | N(2)-Si(1)-N(2)#1 | 120.75(10) |
| N(2)-N(1)-Si(4) | 116.81(10) | N(2)-N(1)-Si(2) | 118.03(10) |
| Si(4)-N(1)-Si(2) | 125.15(8) | N(1)-N(2)-Si(1) | 108.57(10) |
| N(1)-N(2)-Si(3) | 114.38(10) | Si(1)-N(2)-Si(3) | 135.10(9) |

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x, y, -z+1/2

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß sowie Inertgas durchgeführt. Die Reinheit der Substanzen wurde gaschromatographisch und/oder kernresonanzspektroskopisch überprüft. NMR-Spektren (30%ige Lösungen in C₆D₆, CDCl₃, TMS int.) Bruker-AM250-Kernresonanzgerät; ¹⁹F-NMR (30%ige Lösung in C₆F₆) Bruker WP 80 SY-Kernresonanzgerät; die Molmassenbestimmungen wurden massenspektroskopisch mit einem Varian CH-5-Gerät bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV vorgenommen.

Mono(silyl)hydrazine **2** und **3**

0,3 mol wasserfreies Hydrazin werden in 200 ml *n*-Hexan mit 0,3 mol *n*-Butyllithium versetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung werden bei Raumtemperatur 100 ml THF und 0,3 mol Di(*tert*-butyl)fluorphenylsilan (**2**) bzw. 0,3 mol *tert*-Butylfluordiisopropylsilan (**3**) zügig zugegeben. Anschließend wird 24 h und nach Abdestillieren des Lösungsmittels weitere 36 h auf 100°C unter Rückfluß erhitzt. Um vom entstandenen Lithiumfluorid abzutrennen, werden die Produkte im Hochvakuum in eine Kühlfalle kondensiert. **2** und **3** werden durch Destillation im Hochvakuum rein erhalten.

N-(Di-*tert*-butylphenylsilyl)hydrazin **2**. Ausbeute: 22,5 g (60%). Sdp. 82°C/0,01 mbar; MS: 250 (32) M⁺; ¹H-NMR: 1,06 (CMe₃, s, 18H), 3,00 (NH, s, 1H), 3,09 (NH₂, s, 2H), 7,35–7,69 (C₆H₅, m, 5H); ¹³C-NMR: 20,06 (CC₃, s), 29,14 (CC₃, s), 127,50 (C-2, C-6, s), 128,80 (C-4, s), 135,42 (C-3, C-5, s), 135,57 (C-1, s); ²⁹Si-NMR: -1,03 (Si, s).

N-(*tert*-Butylfluordiisopropylsilyl)hydrazin **3**. Ausbeute: 39,5 g (65%). Sdp. 42°C/0,01 mbar; MS: 202 (16) M⁺; ¹H-NMR: 1,02 (CMe₃, s, 9H), 1,11–1,14 (CHMe₂, m, 12H), 1,18–1,25 (CHMe₂, m, 2H), 2,71 (NH, s, 1H), 3,00 (NH₂, s, 2H); ¹³C-NMR: 11,64 (CHMe₂, s), 19,07 (CHMe₂, s), 19,13 (CHMe₂, s), 20,11 (CC₃, s), 28,74 (CC₃, s); ²⁹Si-NMR: 4,72 (Si, s); ¹⁵N-NMR: -338,08 (NH, s), -330,49 (NH₂, s).

Bis(silyl)hydrazine **4** und **5**

0,05 mol **2** bzw. **3** werden auf ca. 220°C erwärmt und 3 d bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abdestillieren von nicht umgesetztem **2** kristallisiert die Verbindung **4** als Feststoff aus, **5** wird aus **3** nach Destillation im Hochvakuum rein erhalten.

N,N'-Bis(di-*tert*-butylphenylsilyl)hydrazin **4**. Ausbeute: 15,24 g (65%); Fp.: 98°C; MS: 468 (100) M⁺; ¹H-NMR: 1,11 (CMe₃, s, 36H), 3,00 (NH, s, 2H), 7,30–7,80 (C₆H₅, m, 10H); ¹³C-NMR: 20,58 (CC₃,

s), 29,24 (CC_3 , s), 127,32 (C-2, C-6, s), 128,76 (C-4, s), 135,35 (C-1, s), 135,70 (C-3, C-5, s); ^{29}Si -NMR: $-0,72$ (Si, s); ^{15}N -NMR: $-332,45$ (NH, s).

N-N'-Bis(*tert*-butyldiisopropylsilyl)hydrazin **5**. Ausbeute: 10,81 g (58%); Sdp.: $100^\circ\text{C}/0,01$ mbar; MS: 372 (100) M^+ ; ^1H -NMR: 1,02 (CMe_3 , s, 18H), 1,05–1,25 (CHMe_2 , m, 28H), 2,45 (NH, s, 2H); ^{13}C -NMR: 11,98 (CHMe_2 , s), 19,21 (CHMe_2 , s), 19,43 (CHMe_2 , s), 20,37 (CC_3 , s), 28,86 (CC_3 , s); ^{29}Si -NMR: 5,04 (Si, s); ^{15}N -NMR: $-333,91$ (NH, s).

N-(*Di-tert*-butylmethylsilyl)-*N'*-(*tert*-butyldimethylsilyl)hydrazin **6**: 0,1 mol **1** werden in 200 ml *n*-Hexan gelöst, mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung werden bei Raumtemperatur 0,1 mol *tert*-Butylfluorodimethylsilan hinzugefügt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. **6** wird durch Destillation im Hochvakuum rein erhalten. Ausbeute: 24,51 g (81%); Sdp.: $72^\circ\text{C}/0,01$ mbar; MS: 230 (100) $[\text{M}-\text{Me}-\text{CMe}_3]^+$; ^1H -NMR: 0,04 (SiMe_2 , s, 6H), 0,05 (SiMe , s, 3H), 0,90 (SiCMe_3 , s, 9H), 0,96 [$\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$, s, 18H]; ^{13}C -NMR: $-7,00$ (SiMe , s), $-1,92$ (SiMe_2 , s), 18,14 (SiCC_3 , s), 20,52 [$\text{Si}(\text{CC}_3)_2$, s], 26,38 (SiCC_3 , s), 28,30 [$\text{Si}(\text{CC}_3)_2$, s]; ^{29}Si -NMR: 8,15 (SiMe , s), 8,68 (SiMe_2 , s); ^{15}N -NMR: $-376,14$ (NH, s).

Bis(silyl)hydrazine **7** und **8**

0,03 mol **2** bzw. 0,03 mol **3** werden in 50 ml *n*-Hexan gelöst, mit der äquivalenten Menge an *n*-Butyllithium versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung werden die Lithiumderivate zu 0,03 mol Di(*tert*-butyl)difluorsilan getropft. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 6 h und nach Abdestillieren des Lösungsmittels weitere 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Rohprodukte werden vom Lithiumfluorid abgetrennt, und durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum werden **7** und **8** rein erhalten.

N-(*Di-tert*-butylfluorsilyl)-*N'*-(*di-tert*-butylphenylsilyl)hydrazin **7**. Ausbeute: 4,93 g (40%). Sdp.: $125^\circ\text{C}/0,01$ mbar. MS: 410 (65) M^+ ; ^1H -NMR: 1,09 (FSiCMe_3 , d, $^4J_{\text{HF}} = 1,0$ Hz, 18H), 1,10 [$\text{PhSi}(\text{CMe}_3)_2$, s, 18H], 2,95 (NH, d, $^3J_{\text{HF}} = 3,7$ Hz, 1H), 3,22 ($\text{N}'\text{H}$, d, $^4J_{\text{HF}} = 3,2$ Hz, 1H), 7,30–7,70 (C_6H_5 , m, 5H); ^{13}C -NMR: 19,67 [$\text{FSi}(\text{CC}_3)_2$, d, $^2J_{\text{CF}} = 17,8$ Hz], 20,15 [$\text{PhSi}(\text{CC}_3)_2$, s], 27,93 [$\text{PhSi}(\text{CC}_3)_2$, s], 29,10 [$\text{FSi}(\text{CC}_3)_2$, d, $^3J_{\text{CF}} = 0,5$ Hz], 127,61 (C-2, C-6, s), 128,91 (C-4, s), 135,01 (C-1, s), 135,28 (C-3, C-5, s); ^{19}F -NMR: 1,25; ^{29}Si -NMR: $-4,73$ (SiF , d, $^1J_{\text{SiF}} = 315,1$ Hz), $-0,31$ (SiPh , d, $^4J_{\text{SiF}} = 0,5$ Hz); ^{15}N -NMR: $-336,42$ (N' , s), $-324,22$ (N, d, $^2J_{\text{NF}} = 9,8$ Hz).

N-(*Di-tert*-butylfluorsilyl)-*N'*-(*tert*-butyldiisopropylsilyl)hydrazin **8**. Ausbeute: 3,05 g (28%). Sdp.: $97^\circ\text{C}/0,01$ mbar. MS: 362 (62) M^+ ; ^1H -NMR: 1,03 (CMe_3 , s, 9H), 1,08 [$(\text{CMe}_3)_2$, d, $^4J_{\text{HF}} = 1,2$ Hz, 18H], 1,14 (CHMe_2 , s, 18H), 2,95 (NH, d, $^3J_{\text{HF}} = 5,6$ Hz, 6H), 1,16 (CHMe_2 , d, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz, 6H), 1,21–1,25 (CHMe_2 , m, 2H), 2,55 (NH, d, $^3J_{\text{HF}} = 3,4$ Hz, 1H), 3,09 ($\text{N}'\text{H}$, d, $^4J_{\text{HF}} = 2,8$ Hz, 1H); ^{13}C -NMR: 11,71 (CHMe_2 , s), 19,02 (CHMe_2 , d, $^6J_{\text{CF}} = 0,7$ Hz), 19,22 (CHMe_2 , d, $^6J_{\text{CF}} = 0,6$ Hz), 19,59 [$\text{FSi}(\text{CC}_3)_2$, d, $^2J_{\text{CF}} = 17,8$ Hz], 20,23 [$\text{Si}(\text{CC}_3)_2$, s], 27,93 [$\text{FSi}(\text{CC}_3)_2$, s], 28,79 [$\text{Si}(\text{CC}_3)_2$, s]; ^{19}F -NMR: $-0,14$; ^{29}Si -NMR: $-5,22$ (SiF , d, $^1J_{\text{SiF}} = 313,7$ Hz), 5,43 (Si, s); ^{15}N -NMR: $-335,65$ (N' , s), $-327,42$ (N, d, $^2J_{\text{NF}} = 9,6$ Hz).

Bis(silyl)hydrazine **9** und **10**

0,03 mol **2** bzw. **3** werden in 50 ml *n*-Hexan und 20 ml THF gelöst, mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium versetzt und zur vollständigen Butanabspaltung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf 0°C werden die Lithiumderivate unter ständigem Rühren mit Difluordiisopropylsilan versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht und anschließend 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Rohprodukte werden vom Lithiumfluorid abgetrennt. Nach Destillation im Hochvakuum werden **9** und **10** rein erhalten.

N-(*Di-tert*-butylphenylsilyl)-*N'*-(fluordiisopropylsilyl)hydrazin **9**. Ausbeute: 4,13 g (36%); Sdp.: $125^\circ\text{C}/0,01$ mbar. MS: 382 (65) M^+ ; ^1H -NMR: 1,06–1,09 (CHMe_2 , m, 14H), 1,10 (CMe_3 , s, 18H), 2,98 ($\text{N}'\text{H}$, d, $^3J_{\text{HF}} = 3,8$ Hz, 1H), 3,17 (NH, s, 1H), 7,30–7,70 (C_6H_5 , m, 5H); ^{13}C -NMR: 11,02 (CHMe_2 , d, $^2J_{\text{CF}} = 18,5$ Hz), 17,48 (CHMe_2 , d, $^3J_{\text{CF}} = 6,5$ Hz), 20,16 (CC_3 , s), 29,07 (CC_3 , s), 135,23 (C-4, s), 135,32 (C-2, C-6, s), 135,45 (C-3, C-5, s), 135,63 (C-1, s); ^{19}F -NMR: 5,92; ^{29}Si -NMR: $-0,51$ (SiF , d, $^1J_{\text{SiF}} = 306,8$ Hz), $-0,54$ (SiPh , d, $^4J_{\text{SiF}} = 0,4$ Hz); ^{15}N -NMR: $-339,61$ (N, s), $-323,82$ (N' , d, $^2J_{\text{NF}} = 8,9$ Hz).

N-(*tert*-Butyldiisopropylsilyl)-*N'*-(fluordiisopropylsilyl)hydrazin **10**. Ausbeute: 3,82 g (38%); Sdp.: $88^\circ\text{C}/0,01$ mbar. MS (FI-Messung): 334 (100) M^+ ; ^1H -NMR: 1,03 (CMe_3 , s, 9H), 1,04–1,09 [$\text{FSi}(\text{CHMe}_2)_2$, m, 14H], 1,10–1,18 [$\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$, m, 14H], 2,60 ($\text{N}'\text{H}$, s, 1H), 3,05 (NH, s, 1H); ^{13}C -NMR: 10,88 [$\text{FSi}(\text{CHMe}_2)_2$, d, $^2J_{\text{CF}} = 18,6$ Hz], 11,80 [$\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$, s], 17,32 [$\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$, s], 17,41

[FSi(CMe₃)₃], d, ³J_{CF} = 1,1 Hz), 17,63 [FSi(CMe₃)₃], d, ³J_{CF} = 0,9 Hz), 19,09 (CC₃, s), 28,80 (CC₃, s); ¹⁹F-NMR: 5,48; ²⁹Si-NMR: -12,07 (SiF, d, ¹J_{SiF} = 303,5 Hz), 5,16 (Si, s).

Bis-[lithium-((*N*-*tert*-butyl)-*N'*-(trimethylsilyl)hydrazido)tetrahydrofuran] 12

0,01 mol *N*-(*tert*-Butyl)-*N'*-(trimethylsilyl)hydrazin werden in 20 ml *n*-Hexan mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium versetzt. Nach Zugabe von wenigen mit THF wird das gebildete Lithiumderivat bei 40°C gelöst und kristallisiert bei Raumtemperatur aus. Ausbeute: 4,29 g (90%); Fp.: 105°C (Zersetzung); ¹H-NMR: 0,22 (SiMe₃, s, 18H), 1,24 (CMe₃, s, 18H), 1,08 (NH, s, 2H), 1,41 (C—CH₃, s, 8H), 3,57 (O—CH₂, s, 8H); ¹³C-NMR: -2,93 (SiMe₃, s), 25,75 (CC₃, s), 26,03 (OC₂C₂, s), 52,93 (CC₃, s), 67,79 (OC₂C₂, s); ⁷Li-NMR: 0,90; ²⁹Si-NMR: 9,26; ¹⁵N-NMR: -352,02 (NH, s).

Verbindungen 13 und 14

In 0,1 mol **12**, gelöst in 200 ml *n*-Hexan, werden bei -20°C 0,1 mol Difluordimethylsilan eingeleitet (**13**) bzw. bei Raumtemperatur 0,1 mol *tert*-Butylfluordimethylsilan (**14**) zuge tropft. Nachdem das Reaktionsgemisch langsam und unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur gebracht (**13**), bzw. das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluß erhitzt wurde (**14**), wird die Lösung eingeeengt und durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. Zur Reinerhaltung von **13** bzw. **14** wird bei 20 bzw. 6 mbar destilliert.

N-(*tert*-Butyl)-*N'*-(fluordimethylsilyl)-*N'*-(trimethylsilyl)hydrazin **13**. Ausbeute: 17,74 g (75%), Sdp.: 95°C/20 mbar; MS (FI-Messung): 236 (100) M⁺; ¹H-NMR: 0,14 (SiMe₃, d, ³J_{HF} = 1,0 Hz, 9H), 0,20 (Me₂, d, ³J_{HF} = 6,5 Hz, 6H), 1,03 (CMe₃, s, 9H), 2,68 (NH, s, 1H); ¹³C-NMR: 0,08 (Me₂, d, ²J_{CF} = 19,3 Hz), 1,64 (SiMe₃, d, ⁴J_{CF} = 2,1 Hz), 29,03 (CC₃, d, ³J_{CF} = 1,2 Hz), 54,19 (CC₃, d, ⁴J_{CF} = 0,7 Hz); ¹⁹F-NMR: 29,10 (sept, ³J_{HF} = 6,5 Hz); ²⁹Si-NMR: 1,29 (SiF, d, ¹J_{SiF} = 277,6 Hz), 6,99 (SiMe₃, s); ¹⁵N-NMR: -288,56 (NH, d, sept, ¹J_{NH} = 70,2 Hz, ⁴J_{NH} = 2,6 Hz; protonenentkoppelt: d, ³J_{NF} = 3,0 Hz).

N-(*tert*-Butyl)-*N'*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-*N'*-(trimethylsilyl)hydrazin **14**. Ausbeute: 15,14 g (56%); Sdp.: 85°C/6 mbar; MS (FI-Messung): 274 (100) M⁺; ¹H-NMR: 0,09 (SiMe₂, s, 6H), 0,15 (SiMe₃, s, 9H), 0,93 (NCMe₃, s, 9H), 1,13 (SiCMe₃, s, 9H), 2,25 (NH, s, 1H); ¹³C-NMR: 3,17 (Me₂, s), 3,62 (SiMe₃, s), 18,66 (SiCC₃, s), 27,51 (SiCC₃, s), 29,73 (NCC₃, s), 54,03 (NCC₃, s); ²⁹Si-NMR: 2,79 (SiMe₂, s), 7,22 (SiMe₃, s).

***N,N'*-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-*N'*-(trifluorsilyl)hydrazin 15**

0,03 mol **11** werden in 100 ml *n*-Hexan und 50 ml THF gelöst und mit Hilfe eines Methanol-Trockeneis-Gemisches auf -70°C gekühlt, um langsam 0,03 mol Tetrafluorsilan einzuleiten. Man rührt eine halbe Stunde bei dieser Temperatur, bringt die Lösung auf Raumtemperatur und erhitzt weitere 3 h unter Rückfluß. Nach Abtrennung des Lithiumfluorids durch Einkondensieren in eine Kühlfalle erhält man **15** durch Destillation im Hochvakuum.

Ausbeute: 4,14 g (40%); Sdp.: 65°C/0,01 mbar; MS: 344 (15) M⁺; ¹H-NMR: 0,12 (SiMe₂, q, ³J_{HF} = 0,6 Hz, 6H), 0,15 (SiMe₂, q, ³J_{HF} = 0,8 Hz, 6H), 0,88 (SiCMe₃, q, ³J_{HF} = 0,4 Hz, 9H), 0,94 (SiCMe₃, s, 9H), 2,34 (NH, s, 1H); ¹³C-NMR: -4,93 (SiMe₂, q, ²J_{CF} = 1,7 Hz), -4,86 (SiMe₂, q, ²J_{CF} = 1,4 Hz), 19,27 (CC₃, s), 19,69 (CC₃, s), 26,36 (CC₃, s), 26,99 (CC₃, s); ¹⁹F-NMR: 10,71; ²⁹Si-NMR: -92,12 (SiF₃, q, ¹J_{SiF} = 208,9 Hz), 13,91 (NSiMe₂, s), 14,94 (N'SiMe₂, q, ³J_{SiF} = 0,8 Hz).

Verbindungen 16–18

0,03 mol **11** (für **16**) bzw. 0,03 mol lithiiertes **6** (für **17** und **18**) werden in 100 ml *n*-Hexan und 50 ml THF gelöst, bei Raumtemperatur mit 0,03 mol Trifluorphenylsilan versetzt und 6 h bzw. 10 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird vom Lithiumfluorid getrennt, und durch Destillation im Hochvakuum werden **16–18** rein erhalten.

N,N'-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-*N'*-(difluorphenylsilyl)hydrazin **16**. Ausbeute: 6,40 g (53%); Sdp.: 115°C/0,01 mbar; MS: 402 (20) M⁺; ¹H-NMR: 0,09 (NSiMe₂, t, ⁶J_{HF} = 0,7 Hz, 6H), 0,19 (N'SiMe₂, t, ³J_{HF} = 1,0 Hz, 6H), 0,81 (CMe₃, s, 9H), 1,00 (CMe₃, s, 9H), 2,15 (NH, s, 1H), 7,4–7,8 (C₆H₅, m, 5H); ¹³C-NMR: -4,26 (Me₂, t, ²J_{CF} = 1,7 Hz), -4,11 (Me₂, t, ²J_{CF} = 2,2 Hz), 18,14 (CC₃, s), 19,58 (CC₃, s), 26,52 (CC₃, s), 27,42 (SiCC₃, s), 128,12 (C-3, C-5, t, ⁴J_{CF} = 0,6 Hz), 128,54 (C-1, t, ²J_{CF} = 28,0 Hz), 131,39 (C-4, s), 134,88 (C-2, C-6, t, ³J_{CF} = 1,3 Hz); ¹⁹F-NMR: 25,49; ²⁹Si-NMR: -56,80 (SiF₂, t, ¹J_{SiF} = 271,4 Hz), 12,65 (SiN, s), 13,90 (SiN', t, ³J_{SiF} = 1,3 Hz).

N-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-*N'*-(*di*-*tert*-butylmethylsilyl)-*N'*-(difluorphenylsilyl)hydrazin **17**. Ausbeute:

2,00 g (15%); Sdp.: 135°C/0,01 mbar; MS: 444 (8) M^+ ; 1H -NMR: 0,11 (SiMe₂, t, $^6J_{HF}$ = 0,8 Hz, 6H), 0,18 (SiMe, s, 3H), 0,79 (Si(CMe₃)₂, s, 9H), 1,11 (Si(CMe₃)₂, s, 18H), 3,05 (NH, s, 1H), 7,4–7,9 (C₆H₅, m, 5H); ^{13}C -NMR: –6,44 (SiMe, s), –3,62 (SiMe₂, t, $^5J_{CF}$ = 2,1 Hz), 18,13 (Si(C₂), s), 21,78 [Si(C₂)₂, s], 26,74 (Si(C₂), s), 29,02 [Si(C₂)₂, s], 128,10 (C-3, C-5, t, $^4J_{CF}$ = 0,6 Hz), 128,78 (C-1, t, $^2J_{CF}$ = 28,1 Hz), 131,16 (C-4, t, $^5J_{CF}$ = 0,5 Hz), 135,11 (C-2, C-6, t, $^3J_{CF}$ = 1,4 Hz); ^{19}F -NMR: 28,47; ^{29}Si -NMR: –59,82 (SiF₂, t, $^1J_{SiF}$ = 257,4 Hz), 12,21 (SiMe, s), 19,38 (SiMe₂, s); ^{15}N -NMR: –332,48 (NH, s).

N-(*Di-tert*-butylmethylsilyl)-*N'*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-*N'*-(difluorphenylsilyl)hydrazin **18**. Ausbeute: 6,01 g (45%); Sdp.: 135°C/0,01 mbar; MS: 444 (8) M^+ ; 1H -NMR: 0,04 (SiMe, t, $^6J_{HF}$ = 1,1 Hz, 3H), 0,28 (SiMe₂, t, $^5J_{HF}$ = 1,0 Hz, 6H), 0,97 [Si(CMe₃)₂, s, 18H], 1,04 (SiCMe₃, s, 9H), 2,31 (NH, s, 1H), 7,4–7,9 (C₆H₅, m, 5H); ^{13}C -NMR: –5,07 (SiMe, t, $^5J_{CF}$ = 2,6 Hz), –3,48 (SiMe₂, t, $^4J_{CF}$ = 2,4 Hz), 20,00 (Si(C₂), t, $^4J_{CF}$ = 0,4 Hz), 20,59 [Si(C₂)₂, s], 27,55 (SiC₂, t, $^5J_{CF}$ = 0,5 Hz), 28,57 [Si(C₂)₂, s], 128,18 (C-3, C-5, t, $^4J_{CF}$ = 0,6 Hz), 128,53 (C-1, t, $^2J_{CF}$ = 27,4 Hz), 131,44 (C-4, t, $^5J_{CF}$ = 0,5 Hz), 135,03 (C-2, C-6, t, $^3J_{CF}$ = 1,3 Hz); ^{19}F -NMR: 29,09; ^{29}Si -NMR: –53,14 (SiF₂, t, $^1J_{SiF}$ = 272,8 Hz), 8,64 (SiMe, s), 15,48 (SiMe₂, s); ^{15}N -NMR: –332,80 (NH, s).

N-(*Di-tert*-butylmethylsilyl)-*N'*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-*N'*-(fluordiisopropylsilyl)hydrazin **19**

0,03 mol **6** werden in 50 ml *n*-Hexan gelöst, mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung werden 50 ml THF hinzugefügt und bei Raumtemperatur wird mit 0,03 mol Difluordiisopropylsilan versetzt. Nachdem 6 h unter Rückfluß erhitzt wurde, wird das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Einkondensieren in eine Kühlfalle wird vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. **19** wird durch Destillation im Hochvakuum rein erhalten. Ausbeute: 6,13 g (47%); Sdp.: 121°C/0,01 mbar; MS: 434 (28) M^+ ; 1H -NMR: 0,20 (SiMe, d, $^6J_{HF}$ = 1,5 Hz, 3H), 0,21 (SiMe₂, d, $^5J_{HF}$ = 1,4 Hz, 6H), 0,88–1,37 (CHMe₂, m, 14H), 0,98 (SiCMe₃, s, 9H), 2,31 (NH, s, 1H), 1,03 [Si(CMe₃)₂, s, 18H], 2,33 (NH, s, 1H); ^{13}C -NMR: –3,95 (SiMe, d, $^5J_{CF}$ = 3,9 Hz), –2,30 (SiMe₂, d, $^4J_{CF}$ = 4,0 Hz), 13,80 (SiCHMe₂, d, $^2J_{CF}$ = 17,1 Hz), 18,18 (SiCHMe₂, d, $^3J_{CF}$ = 0,9 Hz), 18,52 (SiCHMe₂, d, $^3J_{CF}$ = 1,0 Hz), 20,52 (Si(C₂), d, $^4J_{CF}$ = 0,5 Hz), 20,90 [Si(C₂)₂, s], 28,27 (SiC₂, d, $^5J_{CF}$ = 1,0 Hz), 29,02 [Si(C₂)₂, d, $^6J_{CF}$ = 0,6 Hz]; ^{19}F -NMR: 5,66 (t, $^3J_{HF}$ = 8,7 Hz); ^{29}Si -NMR: 4,87 (SiF, d, $^1J_{SiF}$ = 296,5 Hz), 6,58 (SiMe, d, $^4J_{SiF}$ = 0,6 Hz), 10,58 (SiMe₂, d, $^3J_{SiF}$ = 0,9 Hz).

N-(*Di-tert*-butylmethylsilyl)-*N'*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-*N,N'*-[bis(trifluorsilyl)]hydrazin **20**

0,04 mol **6** werden mit 0,08 mol *n*-Butyllithium versetzt und zur vollständigen Butanabspaltung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem 100 ml *n*-Hexan und 50 ml THF hinzugefügt wurden, werden bei –70°C 0,08 mol Tetrafluorsilan eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht, 1 h gerührt und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. **20** wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels durch Destillation im Hochvakuum rein erhalten. Ausbeute: 7,91 g (42%); Sdp.: 90°C/0,01 mbar; MS: 413 (20) [M–CMe₃] $^+$; 1H -NMR: 0,14 (SiMe, q, J_{HF} = 0,7 Hz, 3H), 0,30 (SiMe, q, J_{HF} = 0,8 Hz, 3H), 0,35 (SiMe, q, J_{HF} = 0,5 Hz, 3H), 0,97 (SiCMe₃, q, J_{HF} = 0,6 Hz, 9H), 1,05 (SiCMe₃, s, 9H), 1,08 (SiCMe₃, s, 9H); ^{13}C -NMR: –7,12 SiMe, q, J_{CF} = 1,8 Hz), –2,94 (SiMe, q, J_{CF} = 0,8 Hz), –2,85 (SiMe, m), 20,82, 22,20, 22,28 (Si(C₂), s), 27,34 (SiC₂, s), 28,87 (SiC₂, q, J_{CF} = 1,4 Hz), 29,29 (SiC₂, q, J_{CF} = 0,9 Hz); ^{19}F -NMR: 15,57 (F, q, $^2J_{FF}$ = 3,4 Hz), 21,47 (F, q, $^2J_{FF}$ = 3,4 Hz); ^{29}Si -NMR: –89,58 (SiF₃, q, $^1J_{SiF}$ = 210,6 Hz), –86,09 (SiF₃, q, $^1J_{SiF}$ = 216,9 Hz), 25,78 (SiMe, s), 26,04 (SiMe₂, s).

N,N'-[Bis(difluorphenylsilyl)]-*N,N'*-[bis(trimethylsilyl)]hydrazin **21**

0,1 mol Bis(trimethylsilyl)hydrazin werden in *n*-Hexan gelöst, mit 0,2 mol *n*-Butyllithium versetzt und zur vollständigen Butanabspaltung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufschlämmung des Dilithiumsalzes wird unter Eis/Kochsalzkühlung zu 0,2 mol Trifluorphenylsilan in Hexan getropft. Man bringt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und erhitzt anschließend 1 h unter Rückfluß. Das Rohprodukt wird durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. **21** kristallisiert nach der Destillation im Hochvakuum als Feststoff aus. Ausbeute: 28,57 g (62%); Sdp.: 120°C/0,01 mbar; MS: 460 (59) M^+ ; 1H -NMR: 0,25 (SiMe₃, s, 18H), 7,4–7,8 (C₆H₅, m, 10H); ^{13}C -NMR: 1,0–1,1 (SiMe₃, m), 127,23 (C-1, dd, $^2J_{CFa}$ = 26,4 Hz, $^2J_{CFb}$ = 25,3 Hz), 128,0–128,1 (C-3, C-5, m), 132,09 (C-4, s), 135,6–135,7 (C-2, C-6, m); ^{19}F -NMR: 24,41 (F_a, d, $^2J_{FF}$ = 39,9 Hz), 28,37 (F_b, d, $^2J_{FF}$ = 39,9 Hz); ^{29}Si -NMR: –49,77 (SiF₂, dd, $^1J_{SiFa}$ = 274,6 Hz, $^1J_{SiFb}$ = 266,7 Hz), 15,74 (SiMe₃, s).

Di-tert-butyl-bis(*N'*-*tert*-butyldiisopropylsilyl)hydrazino)silan **22**

0,06 mol lithiertes **3** werden bei Raumtemperatur in 100 ml *n*-Hexan und 50 ml THF mit 0,03 mol Di(*tert*-butyl)difluorsilan versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Lösungsmittels werden die flüchtigen Produkte durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom ausfallenden Lithiumfluorid getrennt. Durch Destillation im Hochvakuum wird **22** rein erhalten. Ausbeute: 21,26 g (65%); Sdp.:

160°C/0,01 mbar; MS: 544 (100) M⁺; ¹H-NMR: 1,04 (Si_b(CMe₃), s, 18H), 1,07 (Si_a(CMe₃), s, 18H), 1,14–1,24 (CHMe₂, m, 28H), 2,77 (NH, s, 2H), 2,79 (NH, s, 2H); ¹³C-NMR: 12,23 (CHMe₂, s), 19,32 (CHMe_a, s), 19,50 (CHMe_b, s), 20,41 (Si_b(CC₃), s), 20,61 [Si_a(CC₃), s], 28,89 [Si_b(CC₃), s], 29,10 [Si_a(CC₃), s]; ²⁹Si-NMR: –7,95 (Si_a, s), 5,00 (Si_b, s).

(N-Di-tert-butylmethylsilyl-N'-tert-butyltrimethylsilylhydrazino)-fluor-(N,N-dimethylhydrazino)-phenylsilan 23

0,01 mol N,N-Dimethylhydrazin werden in *n*-Hexan mit der äquivalenten Menge an *n*-Butyllithium versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf 0°C werden 0,01 mol **18** hinzugefügt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht wurde, wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Einkondensieren in eine Kühlfalle wird vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. **23** wird durch Destillation im Hochvakuum rein erhalten. Ausbeute: 4,17 g (86%); Sdp.: 142°C/0,01 mbar; MS (FI-Messung): 484 (100) M⁺; ¹H-NMR: 0,03 (SiMe, d, *J*_{HF} = 1,7 Hz, 3H), 0,11 (SiMe, d, *J*_{HF} = 1,1 Hz, 3H), 0,25 (SiMe, d, *J*_{HF} = 0,3 Hz, 3H), 1,02 (SiCMe₃, d, *J*_{HF} = 1,1 Hz, 9H), 1,06 (SiCMe₃, s, 9H), 1,10 (SiCMe₃, d, *J*_{HF} = 1,0 Hz, 9H), 2,50 (NMe₂, s, 6H), 7,3–7,9 (C₆H₅, m, 5H); ¹³C-NMR: –3,94 (SiMe, d, *J*_{CF} = 3,2 Hz), –2,63 (SiMe, d, *J*_{CF} = 4,0 Hz), –2,30 (SiMe, d, *J*_{CF} = 2,3 Hz), 20,29 (CC₃, d, *J*_{CF} = 0,3 Hz), 20,57 (CC₃, d, *J*_{CF} = 0,9 Hz), 20,75 (CC₃, s), 28,15 (CC₃, s), 28,15 (CC₃, d, *J*_{CF} = 0,8 Hz), 28,79 (CC₃, s), 28,89 (CC₃, s), 52,31 (NMe, d, *J*_{CF} = 0,8 Hz), 127,60 (C-3, C-5, s), 130,18 (C-4, d, *J*_{CF} = 0,5 Hz), 132,84 (C-1, d, *J*_{CF} = 31,2 Hz), 135,51 (C-2, C-6, d, *J*_{CF} = 1,1 Hz); ¹⁹F-NMR: 33,89; ²⁹Si-NMR: –37,81 (SiF, d, *J*_{SIF} = 276,2 Hz), 6,77 (SiMe, s), 11,91 (SiMe₂, d, *J*_{SIF} = 0,8 Hz); ¹⁵N-NMR: –278,44 (NHsIF, d, *J*_{NF} = 6,7 Hz), –330,10 (NHNSiF, d, *J*_{NF} = 1,0 Hz).

Difluor-(N,N-dimethylhydrazino)-(tris(trimethylsilyl)hydrazino)silan 24

0,03 mol (Trifluorsilyl)-[tris(trimethylsilyl)]hydrazin werden in 40 ml *n*-Hexan und 20 ml THF mit 0,03 mol lithiertem N,N-Dimethylhydrazin versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das entstandene Lithiumfluorid abgetrennt, und **24** wird durch Destillation im Hochvakuum rein erhalten. Ausbeute: 6,26 g (56%); Sdp.: 118°C/0,01 mbar; MS (FI-Messung): 372 (100) M⁺; ¹H-NMR: 0,14 [(SiMe₃)₂, t, *J*_{HF} = 0,4 Hz, 18H], 0,18 (SiMe₃, t, *J*_{HF} = 0,4 Hz, 9H), 2,43 (Me, 6H); ¹³C-NMR: 1,32 (SiMe₃, t, *J*_{CF} = 0,7 Hz), 2,13 [(SiMe₃)₂, t, *J*_{CF} = 0,7 Hz], 51,92 Me; ¹⁹F-NMR: 19,82; ²⁹Si-NMR: 11,24 (SiMe₃)₂, 11,91 SiMe₃, –66,87 (SiF₂, t, *J*_{SIF} = 222,3 Hz); ¹⁵N-NMR: –284,64 (NH, t, *J*_{NF} = 8,7 Hz).

Fluor-bis(N,N-dimethylhydrazino)-(tris(trimethylsilyl)hydrazino)silan 26

0,01 mol **24** werden in 20 ml *n*-Hexan und 10 ml THF mit 0,01 mol lithiertem N,N-Dimethylhydrazin versetzt und entsprechend **24** aufgearbeitet. Ausbeute: 2,64 g (64%); Sdp.: 132°C/0,01 mbar; MS (FI-Messung): 412 (100) M⁺; ¹H-NMR: 0,15 [(SiMe₃)₂, d, *J*_{HF} = 0,4 Hz, 18H], 0,16 (SiMe₃, d, *J*_{HF} = 0,4 Hz, 9H), 2,40 (Me, d, *J*_{HF} = 0,5 Hz, 12H); ¹³C-NMR: 2,04 (SiMe₃, d, *J*_{CF} = 0,6 Hz), 2,50 [(SiMe₃)₂, d, *J*_{CF} = 0,6 Hz], 52,20 (Me, d, *J*_{CF} = 0,5 Hz); ¹⁹F-NMR: 23,53; ²⁹Si-NMR: –53,87 (SiF, d, *J*_{SIF} = 237,7 Hz), 9,97 [(SiMe₃)₂, d, *J*_{SIF} = 0,9 Hz], 10,03 (SiMe₃, d, *J*_{SIF} = 0,9 Hz); ¹⁵N-NMR: –280,88 (NH, d, *J*_{NF} = 9,8 Hz).

Röntgenstrukturbestimmung der Verbindungen 11, 12, 21 und 25

Datensammlung: Die Verbindungen **11**, **12**, **21** und **25** wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit graphitchromatisierter Mo-K α -Strahlung (λ = 71,073 pm) gemessen. Die Kristalle wurden in einem Inertöl auf einem Glasfaden schockgekühlt montiert und bei –120°C vermessen.¹⁷ Alle Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90)¹⁸ und nach dem kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren verfeinert gegen F² (SHELXL-93).¹⁹

Strukturlösung und -verfeinerung

Kristalldaten von 11. C₃₂H₇₈Li₂N₄O₂Si₄, M = 677,22, Kristallgröße = 0,75 × 0,60 × 0,30, triklin, Raumgruppe P1̄, a = 1131,0(6), b = 1973,5(10), c = 2201,8(10) pm, α = 112,03(3), β = 92,82(3), γ = 103,43(3)°, V = 4,380(4) nm³, Z = 4, D_x = 1,027 Mg/m³, μ = 0,165 mm^{–1}, F(000) = 1504, 2 θ _{max} = 45°. Von den 15778 gesammelten Reflexen waren 11380 unabhängig. Hiervon wurden 11375 unabhängige Reflexe und 980 Restraints zur Verfeinerung von 1022 Parametern verwendet. Höchstes Maximum und Minimum der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 365 bzw. –333 enm^{–3}, R1(F > 4 σ (F)) = 0,0673 und wR2(alle Daten) = 0,1844. Die Werte von R1 und wR2 sind definiert als R1 = $[\sum |F_o| - F_c| / \sum |F_o|]$; wR2 = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$. Die Wasserstoff-Positionen an der zentralen Stickstoffeinheit wurden mit Abstandsrestraints verfeinert, alle anderen wurden ideal positioniert und mit Hilfe des Reiter-Modells verfeinert. In drei der vier unabhängigen Moleküle ist die zentrale Stickstoffeinheit fehlgeordnet und

wurde auf Besetzungsfaktoren von 0,67(1):0,23(1) (Molekül 1) bzw. 0,80(1):0,20(1) (Molekül 2 und 3) verfeinert. Ebenfalls fehlgeordnet sind alle Kohlenstoff-Positionen von drei der vier THF-Moleküle, die sich zu Besetzungsfaktoren von 0,52(1):0,48(1) (Molekül 1), 0,62(2):0,38(1) (Molekül 2) bzw. 0,45(3):0,55(3) (Molekül 4) verfeinern ließen. Es wurden jeweils Abstandsrestraints sowie Restraints für die Auslenkungsparameter benutzt.^{20,21}

Kristalldaten von 12: $C_{22}H_{54}Li_2N_4O_2Si_2$, $M = 476,75$, Kristallgröße = $1,0 \times 1,0 \times 0,7$ triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 930,4(2)$, $b = 1000,7(2)$, $c = 1033,6(2)$ pm, $\alpha = 61,20(1)$, $\beta = 66,92(1)$, $\gamma = 86,00(1)^\circ$, $V = 0,7673(3)$ nm³, $Z = 1$, $D_x = 1,032$ Mg/m³, $\mu = 0,137$ mm⁻¹, $F(000) = 264$, $2\theta_{max} = 45^\circ$. Von den 3101 gemessenen Reflexen waren 1993 unabhängig und wurden mit 74 Restraints zur Verfeinerung von 164 Parametern verwendet. Höchstes Maximum und Minimum der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 243 bzw. -275 enm⁻³, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0,0364$ und $wR2(\text{alle Daten}) = 0,0961$. Die Wasserstoff-Position an der zentralen Stickstoffeinheit wurde mit einem Abstandsrestraint verfeinert, alle anderen wurden ideal positioniert und mit Hilfe des Reiter-Modells verfeinert. Das THF Molekül ist in einer Kohlenstoff-Position (C10) fehlgeordnet und verfeinerte auf eine Besetzung von 0,83(1):0,17(1). Es wurden jeweils Abstandsrestraints sowie Restraints für die Auslenkungsparameter benutzt.^{20,21}

Kristalldaten von 21: $C_{18}H_{28}F_4N_2Si_4$, $M = 460,78$, Kristallgröße = $0,50 \times 0,40 \times 0,40$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1679(3)$, $b = 801,1(9)$, $c = 1759(3)$ pm, $\beta = 90,50(10)^\circ$, $V = 2,392(6)$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 1,280$ Mg/m³, $\mu = 0,286$ mm⁻¹, $F(000) = 968$, $2\theta_{max} = 45^\circ$. Von den 5183 gesammelten Reflexen waren 3103 unabhängig und wurden zur Verfeinerung von 259 Parametern verwendet. Höchstes Maximum und Minimum der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 299 bzw. -376 enm⁻³, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0,0386$ und $wR2(\text{alle Daten}) = 0,1005$. Alle Wasserstoff-Positionen wurden ideal positioniert und mit Hilfe des Reiter-Modells verfeinert.

Kristalldaten von 25: $C_{18}H_{28}F_4N_2Si_7$, $M = 561,28$, Kristallgröße = $1,00 \times 0,40 \times 0,40$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 1281,4(1)$, $b = 3001,7(2)$, $c = 902,8(1)$, $\beta = 110,15(1)$, $V = 3,2600(5)$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 1,144$ Mg/m³, $\mu = 0,318$ mm⁻¹, $F(000) = 1224$, $2\theta_{max} = 50^\circ$. Von den 5736 gemessenen Reflexen waren 2890 unabhängig und wurden zur Verfeinerung von 150 Parametern verwendet. Höchstes Maximum und Minimum der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 310 bzw. -285 enm⁻³, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0,0316$ und $wR2(\text{alle Daten}) = 0,0847$. Alle Wasserstoff-Positionen wurden ideal positioniert und mit Hilfe des Reiter-Modells verfeinert.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD- 404 145 (11), 404 146 (12), 404 147 (21), 404 148 (25), angefordert werden.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. B. J. Aylett, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **2**, 325 (1956).
2. U. Wannagat und W. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **297**, 129 (1958). U. Wannagat, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **6**, 225 (1964).
3. N. Wiberg und M. Veith, *Chem. Ber.*, **104**, 3176 (1971).
4. C. Drost und U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, **126**, 1413 (1993).
5. S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer und U. Klingebiel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1625 (1993).
6. S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer und U. Klingebiel, *Organomet.*, **13**, 3985 (1994).
7. K. Bode, C. Drost, C. Jäger, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und Z. Zak, *J. Organomet. Chem.*, **482**, 285 (1994).
8. K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und H. Witte-Abel, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **621**, 500 (1995).
9. N. W. Mitzel, P. Bissinger und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **126**, 345 (1993).
10. N. Wiberg, W.-Ch.-Joo und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.*, **80**, 661 (1968).
11. C. Drost, C. Jäger, S. Freitag, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **127**, 845 (1994).
12. H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt und H. Schenk, *Chem. Ber.*, **128**, 105 (1995).
13. N. Metzler, H. Nöth und H. Sachdev, *Angew. Chem.*, **106**, 1837 (1994).

14. C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, 318 (1970).
15. N. W. Mitzel, P. Bissinger, J. Riede, K. H. Dreihäupl und H. Schmidbaur, *Organomet.*, **12**, 413 (1993).
16. K. Seppelt und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, **103**, 3939 (1970).
17. T. Kottke und D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 615 (1993).
18. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., A*, **46**, 467 (1990).
19. G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Univ. Göttingen, 1993.
20. F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr., A*, **32**, 239 (1976).
21. J. S. Rollet, "Crystallographic Computing," ed. by F. R. Ahmed, S. R. Hall und C. P. Huber, pp. 167–181, Copenhagen Munksgaard, 1970.