

*Journal of Organometallic Chemistry*, 178 (1979) 409–421  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## DARSTELLUNG UND REAKTIONEN VON 1,2-DIAZA-3-SILA-5-CYCLOPENTENEN

UWE KLINGEBIEL<sup>\*</sup> und PETER WERNER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4  
 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 6. Juli 1979)

### Summary

(Fluorosilyl)hydrazones are obtained from the reaction of lithiated hydrazones with fluorosilanes. On subsequent reaction with tert-butyllithium, cyclization takes place, to give 1,2-diaza-3-sila-5-cyclopentenes; this cyclization is favoured by the nitrogen-substituent of the hydrazone. The CH<sub>2</sub> group of the heterocyclic compounds is a nucleophilic centre, at which further substitutions are possible. The mass spectrum and <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- and <sup>29</sup>Si-NMR spectra are reported.

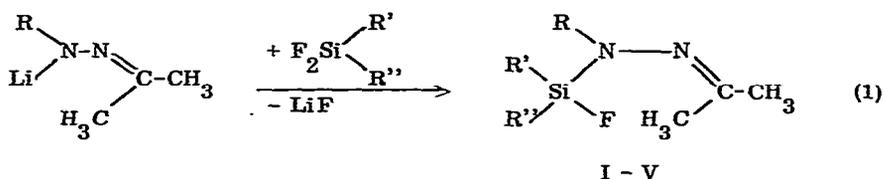
### Zusammenfassung

In Umsetzungen von Fluorsilanen mit lithiierten Hydrazonen sind (Fluorsilyl)-hydrazone erhältlich. In weiterer Reaktion mit tert.-Butyllithium cyclisieren diese zu 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten. Die Ringbildung wird durch den Stickstoffsubstituenten der Hydrazone begünstigt. Die Heterocyklen besitzen in der CH<sub>2</sub>-Gruppierung ein nucleophiles Zentrum, an dem weitere Substitutionen möglich sind. Die Massenspektren, <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden mitgeteilt.

---

Ergebnisse und Diskussion

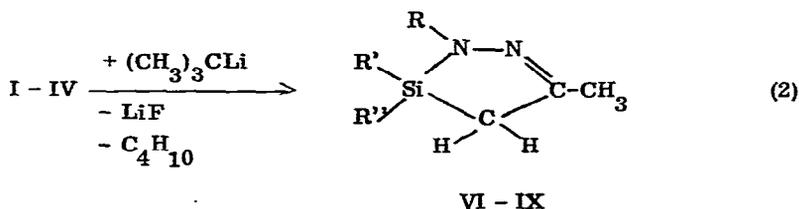
Ringschlußreaktionen von Hydrazonen mit  $\text{PCl}_3$  unter Bildung von Diazaphospholen sind in der Literatur beschrieben [1, 2]. Die im Vergleich zu anderen Halogensilanen starke Si-F-Bindung (ca. 580 kJ/Mol) verhindert vergleichbare Reaktionen der Hydrzone mit Fluorsilanen. Fluorsilane sind jedoch ausreichend reaktiv, mit Hydrazonen, nach vorheriger Metallierung des aciden Wasserstoffs, Substitutionsreaktionen einzugehen [3] (Gl. 1):



Verbindung	R	R'	R''
I, VI	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
II, VII	$\text{C}_6\text{H}_5$	F	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
III, VIII	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
IV, IX	$\text{CH}_3$	F	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$
V	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	F	$\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$
X	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Die neu dargestellten Fluorsilylhydrazone I - V sind bei Raumtemperatur hellgelbe Flüssigkeiten. Sie sind thermisch stabil und können somit unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden.

Cyclisierungsreaktionen unter HF-Eliminierung sind mit dieser Verbindungsklasse nur unter Verwendung starker Basen, wie z. B. Butyllithium durchführbar [3] (Gl. 2):

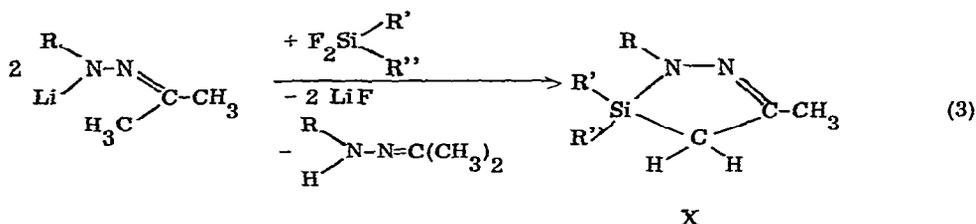


Der Reaktionsablauf, d. h. die Produktbildung in diesen Umsetzungen ist im wesentlichen durch drei Faktoren steuerbar.

Nicht gewünschte Substitutionsreaktionen werden zurückgedrängt:

- a) durch sterisch anspruchsvolle Liganden sowohl an den N-Atomen als auch am Si-Atom der Fluorsilylhydrazone,
- b) durch Verwendung von tert.- statt n-Butyllithium und
- c) durch erhöhte Reaktionstemperaturen (in exothermer Reaktion erfolgt die Zugabe von  $C_4H_9Li$  unter Sieden des Lösungsmittels).

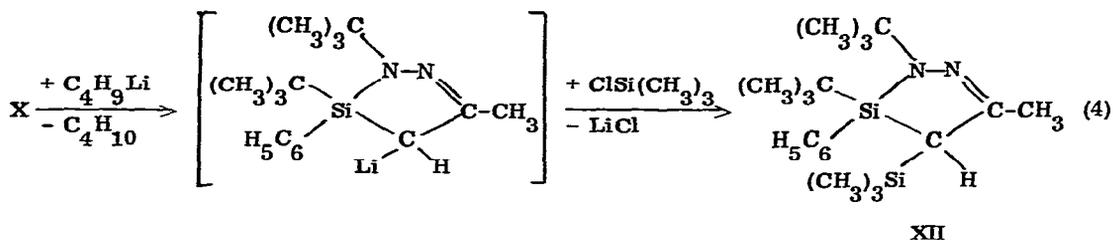
Bei der Cyclisierung von I wird als Nebenprodukt die Substitutionsverbindung Dimethylketon-(tert.-butyldimethylsilyl)methylhydrazon isoliert. Bei der Umsetzung von Dimethylketon-tert.-butylhydrazon mit tert.-Butyldifluorphenylsilan wird unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen bereits der Heterocyclus X erhalten. Das entsprechende (Fluorsilyl)hydrazon wird unter vorgegebenen Reaktionsbedingungen nicht isoliert. Als Base fungiert in dieser Reaktion das Lithiodimethylketon-hydrazon (Gl. 3):



Die 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene VIII und X kristallisieren bei Raumtemperatur zu farblosen Festkörpern.

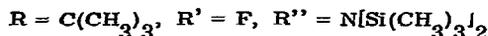
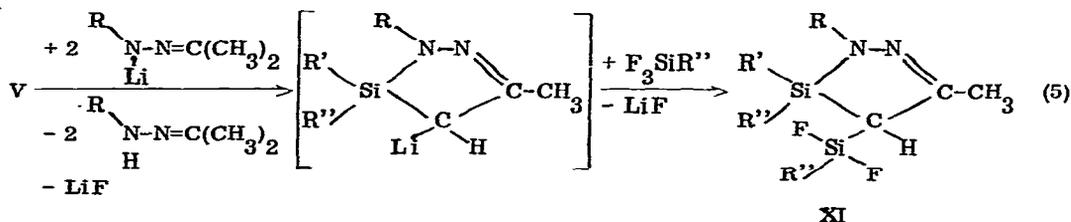
Begünstigt wird die Ringbildung nach Gl. 3 durch den tert.-Butylsubstituenten am N-Atom, der eine Verkleinerung des NNSi-Winkels bewirkt. Diese Winkelverkleinerung bei sperrigen Liganden zeigt sich unter anderem in der  $^6(\text{J})\text{HF}$ -Raumkopplung in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der acyclischen Verbindungen.

Elektrophile Substitutionen der 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene sind an der aciden Methylengruppierung durchführbar, wie die Reaktion von X mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  und Chlortrimethylsilan zeigt (Gl. 4):



Für die fluorhaltigen Ringe VII und IX steht in der Umsetzung mit  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  die Substitution an der  $\text{SiF}$ -Gruppe in Konkurrenz zur Lithiierung.

Die hohe Reaktivität der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zeigt sich auch in der Bildung der [bis-(trimethylsilyl)-amino-difluorsilyl]-substituierten Ringverbindung XI, die bei der Darstellung von V als Nebenprodukt anfällt (Gl. 5):



Wie in Gl. 3 wird hier unlithiiertes Hydrazon im molaren Verhältnis zurückgewonnen.

V reagiert analog der Umsetzung zu X mit lithiiertem Hydrazon weiter unter Cyclisierung. Der primär zu erwartende Ring wird unter angewandten Reaktionsbedingungen nicht isoliert, sondern bildet in der Reaktion mit weiterem lithiiertem Hydrazon ein Lithiumsalz, das elektrophil von noch nicht umgesetztem  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSiF}_3$  angegriffen wird.

### Spektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren von I - V tritt die charakteristische  $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung um  $1635 \text{ cm}^{-1}$  auf, in den Heterocyclen wird eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen nach  $1580 - 1590 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Die Tabelle 1 zeigt die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter  $\delta(^1\text{H})$ ,  $\delta(^{19}\text{F})$ ,  $\delta(^{29}\text{Si})$  und Kopplungskonstanten  $J(\text{HF})$ ,  $J(\text{HH})$  und  $J(\text{SiF})$  der dargestellten Verbindungen.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von I, IV und V wird eine  $^6J(\text{HF})$ -Raumkopplung einer Methylgruppe der Ketogruppierung mit dem SiF-Substituenten gefunden. In den fluorhaltigen Verbindungen treten die zu erwartenden  $^{19}\text{F}$ -Multipletts auf. Von den Verbindungen I, III - VII und IX - XI wurden zusätzlich  $^{29}\text{Si}$ -Spektren aufgenommen.

Aufgrund der Planarität des CCNNSi-Ringgerüsts [4] wurden in VI - XII die zu erwartenden chemischen Verschiebungen und Kopplungen beobachtet. Eine  $^4J(\text{HCCCH})$ -Kopplung von ca. 1 Hz zeigen die Verbindungen VI - XII. Die Methylgruppen des Isopropylsubstituenten in III und VIII weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. In den fluorhaltigen Verbindungen VII und IX ist aufgrund der Chiralität des Siliciums ein Auftreten der Methylengruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als AB-Typ mit  $^4J(\text{H}_A\text{CCCH}_3) \mp ^4J(\text{H}_B\text{CCCH}_3)$  zu beobachten. Die geringe Kopplungsgröße der überlagerten Multipletts erlaubt hier keine exakte Angabe von  $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$  und  $^4J(\text{HH})$ . Mit 335 Hz ist die  $J(\text{SiF})$ -Kopplung in VII ungewöhnlich groß.

Ein Auftreten von XII als Isomergemisch ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht zu beobachten.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von XI zeigt für die  $\text{SiF}_2$ -Gruppierung einen AB-Typ,  $^2J(\text{F}_A\text{F}_B) = 39$  Hz, mit unterschiedlicher Feinstruktur, wobei  $^4J(\text{F}_{A(B)}\text{F}) \mp ^4J(\text{F}_{B(A)}\text{F})$  und  $^3J(\text{HF}_{A(B)}) \mp ^3J(\text{HF}_{B(A)})$  ist. Aufgrund einer Linienverbreiterung ist eine genaue Angabe dieser Kopplungen nicht möglich. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum tritt die  $\text{F}_A\text{SiF}_B$ -Gruppe als Dublett von Dubletts mit einer zusätzlichen  $^3J(\text{SiCSiF})$ -Feinkopplung von 3.1 Hz auf.

(Fortsetzung s. S. 418)

TABELLE 1

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	$J(\text{HF})$ (Hz)/ $J(\text{HH})$ (Hz)	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	$J(\text{SiF})$ (Hz)
I	0,17 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21,82	6,00 FSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,55	285,8 SiF
	1,90 CCH <sub>3</sub>		0,75 FSINCCCH <sub>3</sub>		
	1,94 CCH <sub>3</sub>				
	2,07 NCH <sub>3</sub>		1,35 FSINCH <sub>3</sub>		
II	1,06 SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	17,15	1,20 FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
	1,72 CCH <sub>3</sub>				
	2,05 CCH <sub>3</sub>				
	7,0 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				
	0,99 SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,25	1,20 FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- 16,41	301,1 SiF
III	1,02 NCCH <sub>3</sub>				
	1,10 NCCH <sub>3</sub>				
	1,96 N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				
	3,59 NCH				
	7,6 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				
IV	0,30 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	32,67	1,10 FSiNSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4,36 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	1,41 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		0,80 FSiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- 65,95 SiF <sub>2</sub>	229,3 SiF
	1,93 CCH <sub>3</sub>		0,85 FSINCCCH <sub>3</sub>		
	1,98 CCH <sub>3</sub>				
	2,78 NCH <sub>3</sub>		1,35 FSINCH <sub>3</sub>		

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	$J(\text{HF})$ (Hz)/ $J(\text{HH})$ (Hz)	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	$J(\text{SiF})$ (Hz)
V	0.22 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	41.43	0.85 FSINSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.35 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	1.18 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		0.95 FSiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-67.30 SiF <sub>2</sub>	236.4 SiF
	1.93 CCH <sub>3</sub>		0.48 FSiNNOCH <sub>3</sub>		
	2.01 CCH <sub>3</sub>				
VI	0.20 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				
	1.57 CH <sub>2</sub>		1.03 H <sub>2</sub> CCCH <sub>3</sub>	4.46	
	1.88 CCH <sub>3</sub>				
	2.92 NCH <sub>3</sub>				
VII	1.01 SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10.95	1.1 FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12.86	334.8 SiF
	1.65 CH <sub>A(B)</sub>				
	1.82 CH <sub>B(A)</sub>		9.88 FSiCH <sub>2</sub>		
	2.02 CCH <sub>3</sub>				
	7.0 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				
VIII	1.05 SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				
	1.18 NCCH <sub>3</sub>				
	1.31 NCCH <sub>3</sub>				
	1.81 CH <sub>2</sub>		0.95 H <sub>2</sub> CCCH <sub>3</sub>		
	1.93 CCH <sub>3</sub>				
	3.63 NCH				
7.5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>					

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	$J(\text{HF})$ (Hz)/ $J(\text{HH})$ (Hz)	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	$J(\text{SiF})$ (Hz)
IX	0.24 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	49.5	1.9 FSINSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.27 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.52 FSINSi
	1.34 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		0.8 FSIN(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	- 12.20 SiF	275.27 SiF
	1.32 CH <sub>2</sub> A/(B)		10.8 FSiCH <sub>2</sub>		
	1.50 CH <sub>2</sub> B/(A)		ca. 1 H <sub>A(B)</sub> CCCH <sub>3</sub>		
	1.92 CCH <sub>3</sub>		1.8 FSINCH <sub>3</sub>		
	2.98 NCH <sub>3</sub>				
				10.26	
X	1.17 SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				
	1.20 NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				
	1.80 CH <sub>2</sub>		0.95 H <sub>2</sub> CCCH <sub>3</sub>		
	1.96 CCH <sub>3</sub>				
XI <sup>a</sup>	7.5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				
	0.21 FSINSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2</sup>	46.05 FSi	1.15 FSINSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- 16.56 SiF	275.6 SiF
	0.30 F <sub>2</sub> SINSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2</sup>	41.87 F <sub>A(B)</sub> Si		- 39.90 SiF <sub>2</sub>	275 ± 1 SiF <sub>A(B)</sub>
	1.30 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	49.30 F <sub>B(A)</sub> Si		5.19 F <sub>2</sub> SINSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2</sup>	3.1 FSiCSi
	1.51 CH			5.91 FSINSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2</sup>	3.5 FSINSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2</sup> (Dublett)
2.05 CCH <sub>3</sub>					

<sup>a</sup>  $^2 J_{\text{F(A)SiF(B)}} = 29$  Hz

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	$J(\text{HF})$ (Hz)/ $J(\text{HH})$ (Hz)	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	$J(\text{SiF})$ (Hz)
XII	- 0,21				
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$				
	1,17				
	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$				
	1,24				
	$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$				
	1,47				
	CH		0,9		
	$\text{CCH}_3$				
	1,95				
	$\text{C}_6\text{H}_5$				
	7,4				
	$\text{C}_6\text{H}_5$				
-----					
- ppm $\triangleq$ höheres Feld zum Standard					

$^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: 30 %-ige Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS bzw.  $\text{C}_6\text{F}_6$  intern; hochauflösendes Kernresonanzgerät Bruker 60 E. -

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren: 50 %-ige Lösungen in  $\text{C}_6\text{F}_6$ , TMS intern; Kernresonanzgerät Bruker HX 8.

Beschreibung der Versuche

Massenspektren: Spektrometer CH 5 der Fa. Varian MAT (Angabe der Peaks mit mehr als 5 % bis Basispeak).

Sämtliche Versuche wurden unter  $N_2$ -Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

(Fluorsilyl)hydrazone I - V und 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene X und XI

0.2 Mol Dimethylketon-alkyl(bzw. -aryl)hydrazon in 100 ml THF werden unter Zugabe der äquimolaren Menge  $n-C_4H_9Li$  (15 %-ige Lösung in Hexan) lithiiert und anschliessend 2 Std. zum Sieden erhitzt. Die Aufschlämmung wird zu 0.2 Mol Fluorsilan in 50 ml THF getropft und das Reaktionsgemisch 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. werden die Reaktionsprodukte unter vermindertem Druck destillativ gereinigt. X und XI kristallisieren nach der Destillation in Petrolether aus. V wird von zurückgewonnenem Hydrazon gaschromatographisch getrennt. Bei den Umsetzungen zu I und II werden Reaktionskolben und aufgesetzter Rückflusskühler mittels eines Kryostaten auf  $-20^{\circ}C$  gekühlt. 0.2 Mol der entsprechenden Fluorsilane werden einkondensiert und unter Kühlung mit lithiiertem Hydrazon versetzt. Anschliessend wird innerhalb von 2 Std. langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

Dimethylketon-(fluordimethylsilyl)methylhydrazon (I)

Sdp.  $82^{\circ}C/92$  Torr; Ausb. 69 %. - MS (70 eV):  $m/e$  162 (100)  $[M]^+$  und weitere Bruchstücke.

$C_6H_{15}FN_2Si$ (162.28)	gef.	C 44.86	H 9.36
	ber.	C 44.41	H 9.32

Dimethylketon-(tert.-butyldifluorsilyl)phenylhydrazon (II)

Sdp.  $58^{\circ}C/0.01$  Torr; Ausb. 87 %. - MS (70 eV):  $m/e$  270 (100)  $[M]^+$  und weitere Bruchstücke.

$C_{13}H_{20}F_2N_2Si$ (270.40)	gef.	C 58.02	H 7.51
	ber.	C 57.75	H 7.46

Dimethylketon-(tert.-butylfluorphenylsilyl)isopropylhydrazon (III)

Sdp. 66°C/0.01 Torr; Ausb. 56 %. - MS (70 eV): m/e 294 (50) [M]<sup>+</sup>, 279 (100)

[M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und weitere Bruchstücke.

C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>FN<sub>2</sub>Si (294.49) gef. C 65.52 H 9.08

ber. C 65.26 H 9.24

Dimethylketon-[(tert.-butyl-trimethylsilylamino)difluorsilyl]methylhydrazon (IV)

Sdp. 58°C/0.001 Torr; Ausb. 86 %. - MS (70 eV): m/e 295 (61) [M]<sup>+</sup>, 280 (32)

[M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 240 (30), 225 (54), 210 (14), 195 (100) und weitere Bruchstücke.

C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>F<sub>2</sub>NSi (295.53) gef. C 45.06 H 8.98

ber. C 44.71 H 9.21

Dimethylketon-[bis(trimethylsilyl)amino-difluorsilyl]tert.-butylhydrazon (V)

Sdp. 56 - 60°C/0.05 Torr; Ausb. 3 %. - MS (70 eV): m/e 353 (19) [M]<sup>+</sup>, 338 (24)

[M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 318 (11), 297 (17), 282 (100) und weitere Bruchstücke.

C<sub>13</sub>H<sub>33</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Si (353.68) gef. C 43.79 H 9.10

ber. C 44.15 H 9.40

1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene VI - IX

0.1 Mol (Fluorsilyl)hydrazon in 50 ml THF werden rasch mit der entsprechenden Menge tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (15 %-ige Lösung in Pentan) versetzt. Nach anschliessendem 2-stündigem Erhitzen unter Rückfluss wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, nach fraktionierter Destillation werden die entstandenen Verbindungen VI - IX erhalten. VII und IX werden gaschromatographisch, VIII durch Umkristallisieren in Petrolether zusätzlich gereinigt.

X und XI wurden bei der Darstellung der acyclischen Verbindungen erhalten.

2,3,3,5-Tetramethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (VI)

Sdp. 79°C/50 Torr; Ausb. 19 %. - MS (70 eV): m/e 142 (100) [M]<sup>+</sup> und weitere Bruchstücke.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Si (142.28) gef. C 50.92 H 9.63

ber. C 50.65 H 9.92

3-tert.-Butyl-3-fluor-5-methyl-2-phenyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (VII)

Sdp. 68 - 70<sup>o</sup>C/0.01 Torr; Ausb. 3 %. - MS (70 eV): m/e (100) [M]<sup>+</sup> und weitere Bruchstücke.

$C_{13}H_{19}FN_2Si$  (250.39) gef. C 61.96 H 7.45

ber. C 62.36 H 7.65

3-tert.-Butyl-5-methyl-3-phenyl-2-isopropyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (VIII)

Sdp. 81<sup>o</sup>C/0.005 Torr; Fp. 58<sup>o</sup>C; Ausb. 62 %. - MS (70 eV): m/e 274 (23) [M]<sup>+</sup>, 259 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und weitere Bruchstücke.

$C_{16}H_{26}N_2Si$  (274.49) gef. C 70.07 H 9.35

ber. C 70.01 H 9.55

3-(tert.-Butyl-trimethylsilyl)amino-3-fluor-2,5-methyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (IX)

Sdp. 69 - 75<sup>o</sup>C/0.01 Torr; Ausb. 11 %. - MS (70 eV): m/e 275 (63) [M]<sup>+</sup>, 260 (42) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 232 (7), 218 (51) [M-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 203 (100) und weitere Bruchstücke.

$C_{11}H_{26}FN_3Si_2$  (275.52) gef. C 48.42 H 9.46

ber. C 47.95 H 9.51

2,3-Di-tert.-butyl-5-methyl-3-phenyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (X)

Sdp. 85<sup>o</sup>C/0.005 Torr; Ausb. 41 % bezogen auf eingesetztes Dimethylketon-tert.-butylhydrazon. - MS (70 eV): m/e 288 (15) [M]<sup>+</sup>, 273 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und weitere Bruchstücke.

$C_{17}H_{28}N_2Si$  (288.51) gef. C 70.36 H 9.44

ber. C 70.77 H 9.78

3-Bis(trimethylsilyl)amino-2-tert.-butyl-3-fluor-5-methyl-4-bis(trimethylsilyl)-amino-difluorsilyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (XI)

Fp. 107<sup>o</sup>C; Ausb. 40 % bezogen auf eingesetztes Dimethylketon-tert.-butylhydrazon. - MS (70 eV): m/e 558 (19) [M]<sup>+</sup>, 543 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und weitere Bruchstücke.

$C_{19}H_{49}F_3N_4Si_6$  (559.14) gef. C 39.92 H 8.77

ber. C 40.81 H 8.83

2,3-Di-tert.-butyl-5-methyl-3-phenyl-4-trimethylsilyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclo-  
penten XII

Zu 0.1 Mol X in 50 ml PE/5 ml THF wird die äquimolare Menge  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (15 %ige Lösung in Hexan) getropft. Während der Zugabe wird in exothermer Reaktion Butan abgespalten, das in einer angeschlossenen Kühlfalle kondensiert. Nach beendeter Reaktion wird 0.1 Mol Chlortrimethylsilan in 50 ml PE zugetropft und 1/2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand destillativ gereinigt.

Sdp.  $97^\circ\text{C}/0.005$  Torr; Ausb. 43 %. - MS (70 eV):  $m/e$  360 (19)  $[\text{M}]^+$ , 345 (39)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 303 (55)  $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 287 (5)  $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 262 (7), 247 (100) und weitere Bruchstücke.

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_2$  (360.70) gef. C 66.44 H 10.17

ber. C 66.60 H 10.06

Dank

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

Literatur

- 1 N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov und N. J. Shvetsov-Shilovskii, *Khim. Geterotsykl. Soedin*, 4 (1967) 753; *Chem. Abstr.* 63 (1968) 78367.
- 2 J. H. Weinmaier, J. Lubert, A. Schmidpeter und S. Pohl, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 442.
- 3 U. Klingebiel und P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, (1979) 457.
- 4 W. Clegg, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, B 35 (1979) im Druck.