

Synthese cyclischer Silylhydrazine – Kristallstruktur eines fünfgliedrigen Kreuz-Dimeren

William Clegg*, Martin Haase, Hans Hluchy, Uwe Klingebiel*
und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 23. April 1982

N,N-Bis(fluorsilyl)amine (1–3) reagieren mit dilithiierten Hydrazinen zu vier- und fünfgliedrigen Silylhydrazinringen (4–8). Präparativ gelang der Nachweis der Isomerisierung eines 3-(*tert*-Butylamino)-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutans (8) zum 1,2,4-Triaza-3,5-disilacyclopentan (9). Lithiumsalze von Silylhydrazinen reagieren mit Fluorsilanen unter Substitution (10–15). Dilithiiertes Hydrazin reagiert mit Me_2SiF_2 zu $\text{N}(\text{SiFMe}_2)_3$ (16). Die Bildung von isomeren *N*-(Fluorsilyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)- und *N'*-(fluorsilyl)-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydrazinen wird durch Ringschlußreaktionen (17–19) nachgewiesen und durch die Kristallstrukturuntersuchung eines Kreuz-Dimeren-Fünfrings belegt (19). Der zehngliedrige Bicyclus 22 entsteht in der Reaktion des *N,N'*-Bis(fluordimethylsilyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazins (14) mit dilithiiertem Hydrazin.

Synthesis of Cyclic Silylhydrazines –

Crystal Structure of a Five-membered Cross Dimerisation Product

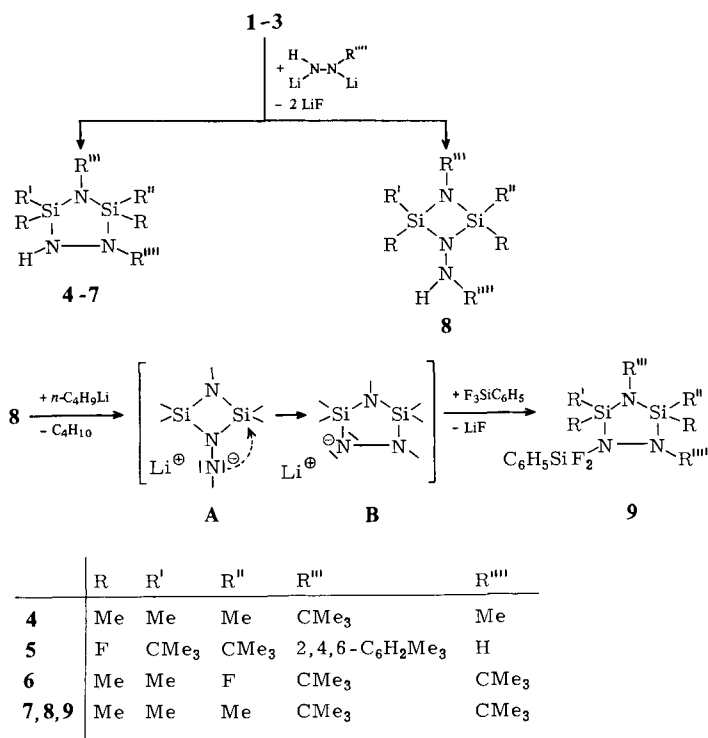
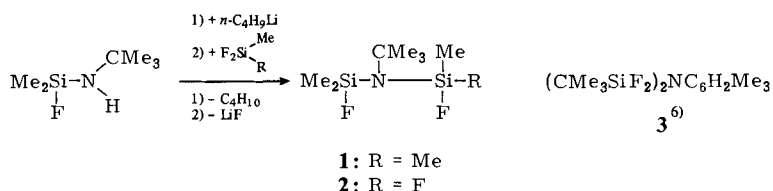
N,N-Bis(fluorosilyl)amines (1–3) react with dilithiated hydrazines to give four- and five-membered silylhydrazine rings (4–8). The isomerisation of a 3-(*tert*-butylamino)-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutane (8) to a 1,2,4-triaza-3,5-disilacyclopentane (9) has been demonstrated. Lithium salts of silylhydrazines react with fluorosilanes to give substitution products (10–15). Dilithiated hydrazine reacts with Me_2SiF_2 yielding $\text{N}(\text{SiFMe}_2)_3$ (16). The formation of isomeric *N*-(fluorosilyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)- and *N'*-(fluorosilyl)-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydrazines has been accomplished via ring-closure reactions (17–19) and confirmed by the crystal structure determination of a five-membered ring cross dimer (19). The ten-membered bicyclic ring system (22) is obtained by the reaction of *N,N'*-bis(fluorodimethylsilyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazine (14) with dilithiated hydrazine.

Die ersten Silylhydrazin-Ringsysteme wurden von Wannagat et al. bereits in den fünfziger Jahren beschrieben^{1–3}). Die Synthese dieser Ringe basiert auf einer intermolekularen Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Hydrazin und Halogensilan. Eine variierte Darstellungsmethode nutzt die im Vergleich zu anderen Si–X-Bindungen (X = Halogen) stärkere Si–F-Bindung, die den schrittweisen Aufbau von Silylhydrazin-Ringen über die offenkettigen (Fluorsilyl)hydrazine ermöglicht⁴).

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist zum einen die Synthese von vier- und fünfgliedrigen Ringen in der Reaktion von dilithiierten Hydrazinen mit Bis(fluorsilyl)aminen – Bis(fluorsilyl)amine sind in Umsetzungen von Lithio-aminofluorsilanen mit Fluorsilanen leicht zugänglich^{5,6}) – und zum anderen die Cyclisierung (Fluorsilyl)-substituierter Hydrazine.

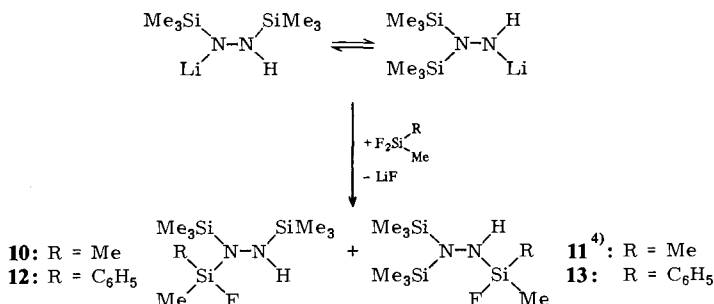
Ergebnisse

Lithiiertes *N*-(Fluorodimethylsilyl)-*tert*-butylamin reagiert mit Di- und Trifluormethylsilan zu **1** und **2**. **1** entsteht ebenfalls als Nebenprodukt in der Umsetzung von lithiiertem *tert*-Butylamin mit Difluorodimethylsilan. **3**⁶⁾ ist in analoger Reaktion das Hauptprodukt.



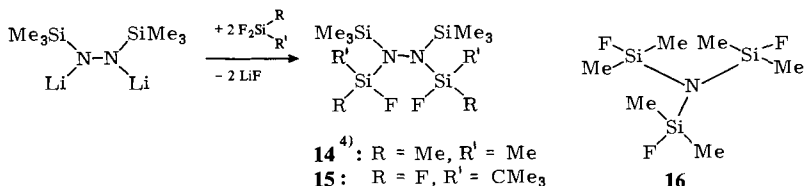
Mit dilithiierten Hydrazinen reagieren **1-3** zu den Fünfringen **4-6**. In der Reaktion von **1** mit dilithiiertem *tert*-Butylhydrazin statt Methylhydrazin (**4**) ist die Bildung eines viergliedrigen Ringsystems (**8**) begünstigt. Der strukturisomere Fünfring **7** kann hier nur als Minderkomponente neben **8** nachgewiesen und charakterisiert werden. Bei Lithiierung von **8** wird jedoch eine Ringexpansion zum fünfgliedrigen Ring beobachtet, d. h. diese Isomerisierung ist basenkatalysiert und findet ihre Erklärung im reaktiveren ylidischen Stickstoff des Lithiumsalzes **A**. Im Lithiumsalz **B** ist die Elektronendichte am anionischen Stickstoff in Nachbarschaft zum Silicium abgeschwächt. In der Reaktion von lithiiertem **8** mit Trifluorphenylsilan wird der fünfgliedrige Ring **9** isoliert.

Silylgruppenwanderungen am Hydrazinsystem wurden bereits von mehreren Arbeitsgruppen studiert^{3,7,8}. In Gegenwart von Basen stellt sich z. B. ein Gleichgewicht von 1,1- und 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazinen sehr rasch ein. In Substitutionsreaktionen mit Fluorsilanen werden erwartungsgemäß Strukturisomere gebildet, die gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen **10** und **11** sowie **12** und **13** als Isomergemische dargestellt und charakterisiert. Eine Auftrennung der Isomeren wurde nicht durchgeführt.



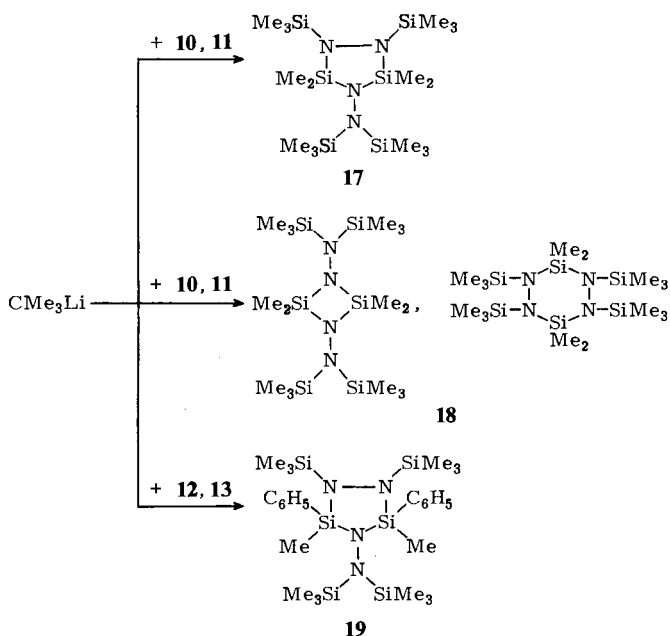
Nach der Destillation über eine 50-cm-Vigreuxkolonne zeigte das Gaschromatogramm und das ¹⁹F-NMR-Spektrum **10** und **11** in einem Verhältnis von etwa 30:70 und **12** und **13** von etwa 60:40.

Keine Isomerenbildung wird beobachtet in Umsetzungen von dilithiierten Silylhydrazinen mit Fluorsilanen. Hier erfolgt ausschließlich die *N,N'*-Substitution⁴ (**14**, **15**).

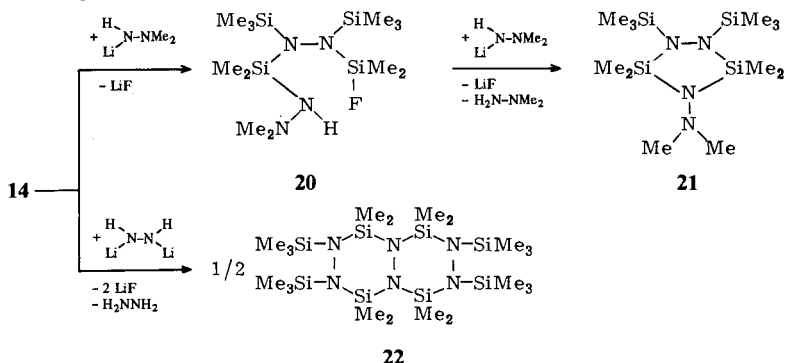


Beim Versuch, die Bildung isomerer (Fluorsilyl)hydrazine in der Reaktion des dilithiierten Hydrazins mit Difluordimethylsilan nachweisen zu können, wurde unter Ammoniakabspaltung das noch unbekannte Tris(fluordimethylsilyl)amin (**16**) erhalten.

Verbindungen des Typs **10** – **13** haben in der NH- und SiF-Gruppe zwei reaktive Zentren im Molekül, die in Umsetzungen mit metallorganischen Basen zur Synthese cyclischer Hydrazine genutzt werden können⁴. Bei Einwirkung von CMe₃Li auf das Isomergemisch **10**, **11** wurden zwei Ringsysteme (**17**, **18**) isoliert, von denen **17** NMR-spektroskopisch eindeutig als ein Cross-Dimeres der beiden Isomeren (**10**, **11**) charakterisiert werden konnte. Für **18** kann mit den zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden keine eindeutige Aussage über die Bildung des Sechs- bzw. des Vierrings getroffen werden. In der Reaktion von **12**, **13** mit CMe₃Li konnte nur der cross-dimere Fünfring **19** rein erhalten und die Struktur durch eine Kristallstrukturuntersuchung gesichert werden.



Ein weiterer Weg zur Synthese cyclischer Silylhydrazine ist die erneute Reaktion der *N,N'*-Bis(fluorsilyl)hydrazine mit Lithiumsalzen der Hydrazine. **14** wurde auf diese Weise mit *N,N*-Dimethylhydrazin über die acyclische Verbindung **20** zum Fünfring **21** cyclisiert. Bei Einsatz des dilithiierten Hydrazins konnte der Monocyclus im Gegensatz zur Bildung von **5** nicht isoliert werden. **14** reagierte mit $\text{LiNH}-\text{NHLi}$ zum Bicyclus **22**, d. h. $\text{LiNH}-\text{NHLi}$ fungiert als Lithiierungsreagenz des Monocyclus und Hydrazin wird zurückgebildet.



Kristallstruktur von **19**^{*}: Von den zwei symmetrieunabhängigen Molekülen ist das eine geordnet, das andere fehlgeordnet. Die Geometrie des ersten Moleküls wird in der

^{*}) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50228, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abbildung dargestellt. Bindungslängen und -winkel des zweiten Moleküls sind wegen der Fehlordnung ungenau und unzuverlässig.

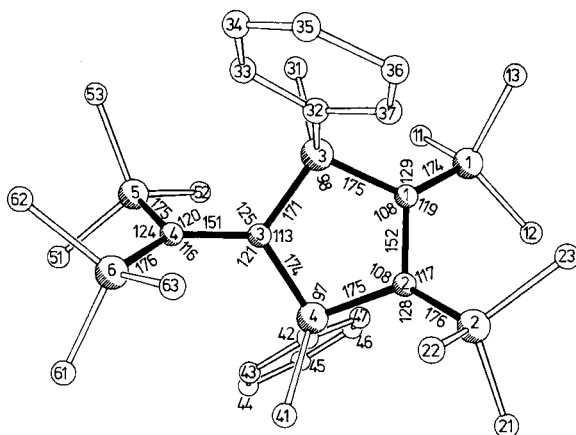


Abb.: Molekülgeometrie von **19**: Abstände in pm (Standardabweichungen um 1 pm), Winkel in Grad (Standardabweichungen um 1°)

Der Si_2N_3 -Ring ist nicht planar. Der Si–N–N–Si-Torsionswinkel beträgt $42(1)^\circ$; die Si-Atome Si(3) und Si(4) liegen $55(1)$ pm oberhalb bzw. $64(1)$ pm unterhalb der N(1)–N(2)–N(3)-Ebene. Diese Ringkonformation sowie die Bindungslängen und -winkel sind mit denen eines bereits untersuchten bicyclischen Silylhydrazin-Moleküls⁹⁾ sehr gut vergleichbar.

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

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in trockener N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Der verwendete Petrolether (PE) siedete im Bereich von 40 – 60°C . – ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren (30proz. Lösung in CH_2Cl_2 , TMS bzw. C_6F_6 intern): Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. – ^{13}C -NMR-Spektrum (30proz. Lösung in CDCl_3): Varian XL 100. – ^{29}Si -NMR-Spektrum (50proz. Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{F}_6$, TMS intern): Bruker HX-8-Kernresonanzgerät. – Massenspektren: CH 5-Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Peaks bis Basispeak = 100 % mit mehr als 5 %, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität).

Verbindungen 1 und 2: 0.1 mol *N*-(Fluordimethylsilyl)-*tert*-butylamin in 100 ml PE wird unter Eisbadkühlung mit 0.1 mol *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. Lösung in *n*-Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird kurz auf Raumtemp. erwärmt und das Lithiumsalz portionsweise als Aufschlammung zu 0.1 mol des jeweiligen Fluorsilans in 100 ml PE bei -40°C gegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und **1** und **2** destillativ gereinigt.

N,N-Bis(fluordimethylsilyl)-*tert*-butylamin (**1**): Sdp. 33 °C/4 Torr, Ausb. 19.5 g (87%). – ¹H-NMR: δ = 0.21 SiMe₂ (*J*_{HF} = 7.8, 2.0 Hz), 1.21 CMe₃ (*J*_{HF} = 0.7 Hz). – ¹⁹F-NMR: δ = 27.1. – MS: *m/e* = 225 (4%, M⁺), 210 (70, [M – CH₃]⁺), 114 (100).

C₈H₂₁F₂NSi₂ (225.4) Ber. C 42.63 H 9.39 Gef. C 42.31 H 9.75

N-(Difluormethylsilyl)-*N*-(fluordimethylsilyl)-*tert*-butylamin (**2**): Sdp. 72 °C/48 Torr, Ausb. 16 g (70%). – ¹H-NMR: δ = 0.35 SiMe₂ (*J*_{HF} = 5.4, 1.2 Hz), 0.43 SiMe (*J*_{HF} = 7.5 Hz), 1.43 CMe₃ (*J*_{HF} = 0.8 Hz). – ¹⁹F-NMR: δ = 26.3 SiF, 43.2 SiF₂. – MS: *m/e* = 229 (1%, M⁺), 214 (100, [M – CH₃]⁺).

C₇H₁₈F₃NSi₂ (229.4) Ber. C 36.65 H 7.91 Gef. C 36.58 H 8.07

Verbindungen 4–8: Zu einer Vorlage von 0.1 mol **1**, **2** bzw. **3** in 2 l Hexan wird bei –50 °C das dilithiierte Hydrazin portionsweise zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. **4**, **6** und **8** werden durch Destillation über eine Drehbandkolonne gereinigt, **7** kann vom verbliebenen **8** (nach ¹H-NMR-Spektrum ca. 5%) nicht abgetrennt werden. **5** wird aus dem Rohprodukt heraussublimiert und durch Umkristallisation aus Hexan gereinigt.

4-tert-Butyl-1,3,3,5,5-pentamethyl-1,2,4-triaza-3,5-disilacyclopentan (**4**): Sdp. 72 °C/4 Torr, Ausb. 3.2 g (15%). – ¹H-NMR: δ = 0.17 SiMe₂, 0.19 SiMe₂, 1.26 CMe₃, 2.62 NMe. – ²⁹Si-NMR: δ = 0.1 SiMe₂, 0.7 SiMe₂. – MS: *m/e* = 231 (100%, M⁺).

C₉H₂₅N₃Si₂ (231.5) Ber. C 46.70 H 10.89 Gef. C 46.63 H 10.89

3,5-Di-tert-butyl-3,5-difluor-4-mesityl-1,2,4-triaza-3,5-disilacyclopentan (**5**): Schmp. 65 °C, Ausb. 26 g (70%). – IR: 3390 cm^{–1} (NH). – ¹H-NMR: δ = 0.88 CMe₃ (*J*_{HF} = 1 Hz), 2.2 C₆H₂Me, 2.40 C₆H₂Me₂. – ¹⁹F-NMR: δ = 28.1. – MS: *m/e* = 372 (70%, M⁺), 357 (100, [M – CH₃]⁺). C₁₇H₃₁F₂N₃Si₂ (372.6) Ber. C 54.95 H 8.41 Gef. C 53.98 H 8.32

1,4-Di-tert-butyl-5-fluor-3,3,5-trimethyl-1,2,4-triaza-3,5-disilacyclopentan (**6**): Sdp. 86 °C/4 Torr, Ausb. 7 g (25%). – IR: 3270 cm^{–1} (NH). – ¹H-NMR: δ = 0.20, 0.25 SiMe₂, 0.37 FSiMe (*J*_{HF} = 4.8 Hz), 1.13 CMe₃ (*J*_{HF} = 1 Hz), 1.26 CMe₃. – ²⁹Si-NMR: δ = 2.36 SiMe₂ (*J*_{SiF} = 1.5 Hz), –23.3 SiF (*J*_{SiF} = 293.0 Hz). – MS: *m/e* = 277 (39%, M⁺), 262 (100, [M – CH₃]⁺). C₁₁H₂₈FN₃Si₂ (277.5) Ber. C 47.61 H 10.17 Gef. C 47.76 H 10.20

1,4-Di-tert-butyl-3,3,5,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-disilacyclopentan (**7**): Sdp. ≈ 83–85 °C/4 Torr, Ausb. 2.7 g (10%). – ¹H-NMR: δ = 0.17, 0.26 SiMe₂, 1.12, 1.26 CMe₃, 2.46 NH. – MS: Analog **8**.

C₁₂H₃₁N₃Si₂ (273.6)

1-tert-Butyl-3-(*tert*-butylamino)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**8**): Sdp. 85 °C/4 Torr, Ausb. 10.9 g (40%). – IR: 3260 cm^{–1} (NH). – ¹H-NMR: δ = 0.29 SiMe₂, 0.98 CMe₃, 1.16 NHCMe₃, 2.4 NH. – ²⁹Si-NMR: δ = 6.99. – MS: *m/e* = 273 (64%, M⁺), 258 (100, [M – CH₃]⁺).

C₁₂H₃₁N₃Si₂ (273.6) Ber. C 52.69 H 11.42 Gef. C 52.69 H 11.42

1,4-Di-tert-butyl-2-(difluorphenylsilyl)-3,3,5,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-disilacyclopentan (**9**): 27.4 g (0.1 mol) **8** werden unter Rühren bei Raumtemp. mit 0.1 mol *n*-C₄H₉Li (15proz. Lösung in *n*-Hexan) lithiiert und anschließend zu 16.2 g (0.1 mol) F₃SiC₆H₅ in 50 ml *n*-Hexan getropft. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert **9** aus und wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Schmp. 84 °C, Ausb. 37 g (90%). – ¹H-NMR: δ = 0.15–0.66 SiMe₂ (überlagerte Signale), 1.16 CMe₃, 1.30 CMe₃. – ¹⁹F-NMR: δ = 29.2 SiF_{A(B)}, 30.7 SiF_{B(A)} (*J*_{FF} = 44 Hz). – ²⁹Si-NMR: δ = 0.5 SiMe₂, –0.52 SiMe₂, –50.2 SiF₂ (*J*_{SiF} = 263 Hz). – MS: *m/e* = 415 (25%, M⁺), 400 (100, [M – CH₃]⁺).

C₁₈H₃₅F₂N₃Si₃ (415.8) Ber. C 52.00 H 8.49 Gef. C 51.40 H 8.22

Verbindungen 10–16: 0.1 mol Hydrazin (**16**) bzw. *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)hydrazin (**10–15**) werden mit 0.1 mol (**10–13**) bzw. 0.2 mol (**14–16**) *n*-C₄H₉Li (15proz. Lösung in *n*-Hexan) lithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung werden die Aufschlämmungen der Lithiumsalze portionsweise zu 0.1 mol (**10–13**) bzw. 0.2 mol (**14–16**) der Fluorsilane in 50 ml *n*-Hexan gegeben. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und **10–13** in Lösung weiterverarbeitet (**17–19**). **15** und **16** liegen nach Destillation über eine 30-cm-Vigreuxkolonne rein vor.

N,N'-Bis(*tert*-butyldifluorsilyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazin (**15**): Sdp. 60°C/0.1 Torr, Ausb. 25 g (60%). – ¹H-NMR: δ = 0.29 SiMe₃ (*J*_{HF} = 1 Hz), 1.12 CMe₃. – ¹⁹F-NMR: δ = 21.6 SiF_{A(B)}, 27.9 SiF_{B(A)} (*J*_{FF} = 38 Hz). – MS: *m/e* = 420 (25%, M⁺), 328 (100, [M – F, – SiMe₃]⁺).

C₁₄H₃₆F₄N₂Si₄ (420.8) Ber. C 39.96 H 8.62 Gef. C 40.06 H 8.70

Tris(fluordimethylsilyl)amin (**16**): Sdp. 55°C/50 Torr, Ausb. 4.9 g (20%). – ¹H-NMR: δ = 0.31 SiMe₂ (*J*_{HF} = 7.3, 1.2 Hz). – ¹⁹F-NMR: δ = 26.3. – MS: *m/e* = 245 (12%, M⁺), 230 (100, [M – CH₃]⁺).

C₆H₁₈F₃NSi₃ (245.5) Ber. C 29.36 H 7.39 Gef. C 30.12 H 7.30

Verbindungen 17–19: Die Rohprodukte von **10**, **11** bzw. **12**, **13** werden mit 0.1 mol CMe₃Li (15proz. in *n*-Pentan) versetzt und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wird **17** durch Sublimation bei 70°C/0.01 Torr aus dem Rohprodukt isoliert. Das verbliebene **18** wird durch Kondensation in eine Kühlfalle vom LiF abgetrennt und dann aus *n*-Hexan umkristallisiert. **19** wird aus dem Rohprodukt bei 155°C/0.01 Torr herausdestilliert und kristallisiert nach längerem Stehenlassen aus. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus *n*-Hexan.

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-3,3,5,5-tetramethyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triaza-3,5-disilacyclopentan (**17**): Schmp. 63°C, Ausb. 18 g (40%). – ¹H-NMR: δ = 0.15, 0.18 SiMe₃, 0.25 SiMe₂. – MS: *m/e* = 464 (100%, M⁺).

C₁₆H₄₈N₄Si₆ (465.1) Ber. C 41.32 H 10.40 Gef. C 41.47 H 10.22

Vierring oder Sechsring 18: Sdp. 80°C/0.01 Torr, Schmp. 55°C, Ausb. 21 g (45%). – ¹H-NMR: δ = 0.23 SiMe₃, 0.31 SiMe₂. – MS: *m/e* = 464 (100%, M⁺).

C₁₆H₄₈N₄Si₆ (465.1) Ber. C 41.32 H 10.40 Gef. C 41.25 H 10.18

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-3,5-dimethyl-3,5-diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triaza-3,5-disilacyclopentan (**19**): Sdp. 155°C/0.01 Torr, Schmp. 217°C, Ausb. 8.7 g (15%). – ¹H-NMR: δ = 0.01, 0.15 SiMe₃, 0.59 SiMe, 7.6 C₆H₅. – MS: *m/e* = 588 (100%, M⁺).

C₂₆H₅₂N₄Si₆ (589.2) Ber. C 52.99 H 8.89 Gef. C 52.72 H 8.81

Verbindungen 20–22: Zu einer Vorlage von 32.9 g (0.1 mol) **14** werden unter Rühren portionsweise 0.1 mol (**20**) bzw. 0.2 mol (**21**) lithiiertes *N,N*-Dimethylhydrazin bzw. 0.1 mol dilithiiertes Hydrazin (**22**) in 100 ml *n*-Hexan gegeben. **20** und **21** werden nach beendeter Reaktion destillativ gereinigt, **22** wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

N-(*N,N'*-Dimethylhydrazino)dimethylsilyl-*N'*-(fluordimethylsilyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazin (**20**): Sdp. 87°C/0.01 Torr, Ausb. 11 g (30%). – IR: 3260 cm⁻¹ (NH). – ¹H-NMR: δ = 0.17–0.25 SiMe₃, SiMe₂, 0.32 SiFMe₂ (*J*_{HF} = 6.2 Hz), 2.37 NMe. – ¹⁹F-NMR: δ = 33.2, 34.8 SiF. – MS: *m/e* = 368 (20%, M⁺), 217 (100).

C₁₂H₃₇FN₄Si₄ (368.8) Ber. C 39.09 H 10.11 Gef. C 39.37 H 10.08

4-(Dimethylamino)-3,3,5,5-tetramethyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triaza-3,5-disilacyclopentan (**21**): Sdp. 82°C/0.01 Torr, Ausb. 12 g (35%). – ¹H-NMR: δ = 0.20 SiMe₃, 0.21 SiMe₂, 2.38

NMe₂. – ²⁹Si-NMR: δ = 9.1 SiMe₃, – 1.4 SiMe₂. – MS: m/e = 348 (40%, M⁺), 275 (60, [M – SiMe₃]⁺), 73 (100).

C₁₂H₃₆N₄Si₄ (348.8) Ber. C 41.32 H 10.40 Gef. C 41.20 H 10.44

2,2,5,5,7,7,10,10-Octamethyl-3,4,8,9-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,4,6,8,9-hexaaza-2,5,7,10-tetrasilabicyclo[4.4.0]decan (22): Schmp. 52°C, Ausb. 55 g (90%). – ¹H-NMR: δ = 0.26 SiMe₃, 0.29 SiMe₂. – MS: m/e = 609 (100%, M⁺).

C₂₀H₆₀N₆Si₈ (609.4) Ber. C 39.42 H 9.92 Gef. C 39.52 H 9.84

Kristallstrukturanalyse von 19: Farblose Kristalle wurden aus Hexan gewonnen. Ein 0.4 × 0.5 × 0.2 mm³ großer Kristall wurde in eine Glaskapillare eingeschlossen und auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer untersucht (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, λ = 71.069 pm). Die Raumgruppe ist *Pn* (*Pc* mit anderen Achsen); a = 1115.8(2), b = 1875.6(3), c = 1704.3(3) pm, β = 93.36(2)°, V = 3.561 nm³, Z = 4, $d_{\text{ber.}}$ = 1.099 Mg · m⁻³, μ = 0.25 mm⁻¹. Reflexe bis 2 Θ = 45° wurden nach einem „Profile-fitting“-Verfahren¹⁰ gemessen. Aus 4803 Daten ergaben sich nach den üblichen Korrekturen 4633 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 3911 mit $F > 3\sigma(F)$ für die Strukturbestimmung benutzt wurden. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Thermische Parameter wurden für alle Atome anisotrop verfeinert. Die asymmetrische Einheit der Struktur besteht aus zwei Molekülen, von

Tab.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 19

	x	y	z	U		x	y	z	U
Si(1)	1249	775(2)	-211	74(1)	C(21')	4819(19)	5427(10)	5153(10)	114(8)
C(11)	-350(16)	906(9)	-590(9)	95(6)	C(22')	2744(17)	4931(13)	6009(10)	114(8)
C(12)	1492(17)	-169(8)	-394(11)	102(7)	C(23')	3316(16)	4154(9)	4537(9)	94(6)
C(13)	2152(21)	1377(10)	-787(10)	122(9)	N(1')	5003(11)	3358(7)	5907(8)	49(5)
Si(2)	3240(3)	144(2)	1552(3)	77(1)	N(2')	4989(9)	4164(6)	6024(6)	37(3)
C(21)	3154(16)	-843(7)	1730(15)	124(9)	Si(3')	4466(4)	2972(2)	6791(3)	43(1)
C(22)	4139(15)	568(8)	2437(10)	89(6)	C(31')	5049(13)	2040(6)	6884(8)	70(5)
C(23)	4185(17)	329(8)	704(12)	108(7)	C(32')	2810(10)	2885(5)	6845(9)	62(4)
N(1)	1529(9)	1019(4)	768(5)	53(3)	C(33')	2275(12)	2671(10)	7536(11)	99(6)
N(2)	1750(11)	432(4)	1378(5)	67(4)	C(34')	1007(15)	2557(10)	7506(11)	107(7)
Si(3)	1103(3)	1792(1)	1252(2)	45(1)	C(35')	335(11)	2629(8)	6847(11)	89(6)
C(31)	145(15)	2368(6)	586(7)	80(5)	C(36')	876(12)	2825(10)	6177(9)	94(7)
C(32)	2417(11)	2396(5)	1562(6)	57(4)	C(37')	2073(14)	2964(9)	6158(9)	89(6)
C(33)	2197(13)	3020(6)	1923(10)	76(5)	Si(4')	5602(3)	4323(2)	6994(3)	40(1)
C(34)	3151(16)	3501(7)	2132(11)	97(6)	C(41')	5143(12)	5244(6)	7293(9)	70(5)
C(35)	4277(15)	3335(8)	2022(12)	97(7)	C(42')	7326(11)	4411(5)	7088(8)	63(4)
C(36)	4540(12)	2690(6)	1577(9)	74(5)	C(43')	8015(12)	4432(7)	7787(7)	71(5)
C(37)	3567(13)	2240(6)	1390(8)	70(5)	C(44')	9275(11)	4537(9)	7790(8)	81(6)
Si(4)	617(3)	476(1)	2042(2)	50(1)	C(45')	9814(13)	4632(8)	7146(8)	77(5)
C(41)	1173(16)	106(7)	3037(9)	89(6)	C(46')	9104(19)	4640(10)	6435(9)	105(7)
C(42)	-745(14)	-40(6)	1736(8)	74(5)	C(47')	7936(12)	4490(8)	6389(8)	78(5)
C(43)	-1662(14)	-164(7)	2250(10)	84(6)	N(3')	5102(12)	3603(6)	7456(6)	49(4)
C(44)	-2679(15)	-558(8)	2039(12)	98(7)	N(4')	5097(12)	3526(6)	8334(6)	48(4)
C(45)	-2819(16)	-797(8)	1262(14)	102(7)	Si(5')	6169(6)	2865(6)	8760(6)	76(4)
C(46)	-2014(15)	-683(8)	748(12)	94(7)	C(51')	6760(16)	3315(10)	9662(9)	96(6)
C(47)	-954(13)	-328(6)	987(9)	75(5)	C(52')	7477(13)	2657(10)	8164(10)	97(6)
N(3)	442(8)	1396(4)	2018(5)	46(3)	C(53')	5482(20)	2005(9)	9073(11)	112(8)
N(4)	-359(8)	1771(4)	2570(5)	50(3)	Si(6')	4078(5)	4003(3)	8840(3)	65(2)
Si(5)	-181(3)	2024(1)	2248(2)	54(1)	C(61')	4897(17)	4883(12)	9303(10)	115(8)
C(51)	-2805(15)	1809(9)	3069(10)	93(6)	C(62')	3522(20)	3509(13)	9598(11)	130(10)
C(52)	-2404(14)	1499(6)	1381(8)	73(5)	C(63')	2770(13)	4417(14)	8232(9)	127(9)
C(53)	-1934(14)	3009(6)	1972(11)	87(6)	Si(1'')	6162(25)	2868(14)	8739(10)	94(12)
Si(6)	305(4)	1986(2)	3503(2)	67(1)	Si(2'')	4132(10)	4380(5)	8811(6)	48(3)
C(61)	-291(18)	1425(10)	4308(9)	106(7)	N(1'')	5145(18)	3229(11)	8100(12)	20(6)
C(62)	-75(22)	2931(7)	3766(9)	114(8)	N(2'')	5166(31)	4005(13)	8132(16)	50(10)
C(63)	1958(19)	1908(9)	3543(11)	109(7)	Si(3'')	4496(10)	2974(5)	7172(6)	51(3)
Si(1'')	5843(4)	3001(2)	5236(3)	49(1)	Si(4'')	5761(10)	4354(5)	7288(7)	58(4)
C(11'')	7297(13)	2762(11)	5716(10)	104(7)	N(3'')	4987(29)	3699(13)	6640(14)	43(9)
C(12'')	6304(15)	3707(11)	4449(8)	102(7)	N(4'')	4973(32)	3736(20)	5742(19)	49(11)
C(13'')	4999(14)	2314(11)	4753(10)	106(7)	Si(5'')	5908(10)	3291(6)	5161(7)	58(4)
Si(2'')	4037(5)	4691(3)	5481(3)	66(2)	Si(6'')	3892(7)	4422(7)	5346(5)	51(4)

$U = \frac{1}{3}(\text{Spur des orthogonalen } U_{ij} \text{ Tensors})$

Die x- und z-Koordinaten von Si(1) wurden festgehalten, um den sonst in dieser Ebene willkürlichen Ursprung zu bestimmen.

denen das eine geordnet, das andere zweifach ungeordnet ist. Eine Auflösung der Unordnung gelang nur für das Si_6N_4 -Gerüst. Aufgrund der Unordnung und des schwachen Streuvermögens des Kristalls ergibt sich ein relativ ungünstiges Daten-Parameter-Verhältnis von 5,4:1. Eine vollständige Einbeziehung der Unordnung in die Verfeinerung würde die Anzahl der Parameter sehr stark vergrößern. Aus diesem Grund wurden auch die H-Atome nicht in die Verfeinerung einbezogen, obwohl sie etwa 15% der Streumasse ausmachen. Besetzungsfaktoren der zwei möglichen Orientierungen des fehlgeordneten Moleküls wurden auf 70.9(3) bzw. 29.1(3)% mitverfeinert.

Der endgültige R -Wert betrug 0.093 ($R_w = 0.128$). Atomkoordinaten sind in der Tabelle enthalten.

Alle Programme wurden von W. C. und G. M. S. geschrieben.

-
- ¹⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, *Angew. Chem.* **70**, 745 (1958).
 - ²⁾ H. Niederprüm und U. Wannagat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **311**, 270 (1961).
 - ³⁾ U. Wannagat, *Angew. Chem.* **78**, 648 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 614 (1966).
 - ⁴⁾ U. Klingebiel, G. Wendenburg und A. Meller, *Monatsh. Chem.* **110**, 289 (1979); *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 1482 (1977).
 - ⁵⁾ U. Klingebiel, D. Bentmann und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 118 (1978); U. Klingebiel, J. Neemann und A. Meller, *ebenda* **462**, 207 (1980).
 - ⁶⁾ W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick und N. Vater, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **482**, 88 (1981).
 - ⁷⁾ R. E. Bailey und R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5369 (1964).
 - ⁸⁾ C. G. Pitt und K. R. Skillern, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **2**, 237 (1966).
 - ⁹⁾ W. Clegg, H. Hluchy, U. Klingebiel und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1260 (1979).
 - ¹⁰⁾ W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **37**, 22 (1981).

[129/82]