

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, CXX<sup>[1]</sup>

## Niob- und Tantalamid-Komplexe sowie neue Cyclocarbodisilazane

Wolfgang A. Herrmann\*, Florian Dyckhoff und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 11. Mai 1992

**Key Words:** Niobium complexes / Tantalum complexes / Silylamides / Cyclocarbodisilazanes

### Multiple Bonds Between Main-Group Elements and Transition Metals, CXX<sup>[1]</sup>. – Niobium and Tantalum Amide Complexes and New Cyclocarbodisilazanes

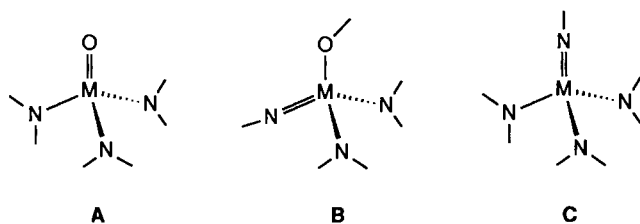
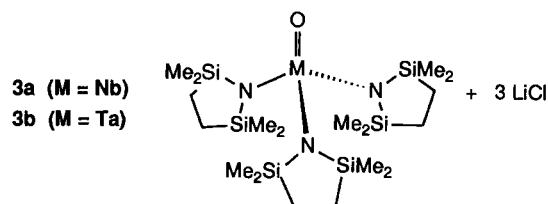
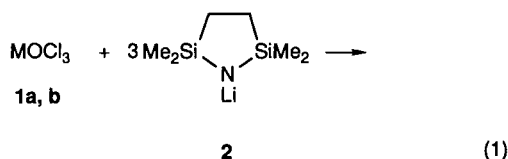
The new niobium- and tantalum complexes **3a** and **3b** of formula  $[(CH_3)_2SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2N]_3M=O$  ( $M = Nb$ , **a**;  $Ta$ , **b**) are accessible by the reaction of the oxychlorides  $MOCl_3$  with the lithium amide  $[(CH_3)_2SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2N]Li$  (**2**) in 30 and 19% isolated yield, resp. The new silazanes  $cyclo-[(CH_3)_2-$

$Si(CH_2)_2Si(CH_3)_2NH]_2$  (**5**) and  $cyclo-[(CH_3)_2Si(CH_2)_2Si(CH_3)_2NH]_3$  (**6**) are prepared from  $(CH_3)_2ClSiCH_2CH_2SiCl(CH_3)_2$  and  $NH_3$ . Their structures – ten- and fifteen-membered rings – were determined by single-crystal structure analyses.

Auf der Suche nach flüchtigen Vorstufen für die Darstellung von Niob- und Tantalnitriden haben wir uns Komplexen cyclischer Silylamide dieser Elemente zugewandt. Wir berichten hier über Silylamid-Komplexe sowie über bisher unbekannte Organocyclo-disilazane.

#### A. Silylamido-Komplexe von Niob(V) und Tantal(V)

Setzt man die Oxyhalogenide **1a, b** von fünfwertigem Niob bzw. Tantal mit drei Äquivalenten 1-Lithio-2,2,5,5-tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentan (**2**) in Diethylether bei Raumtemperatur um, so kann man nach Gl. (1) mit 30 bzw. 19% Ausbeute die Oxotrisamide **3a** bzw. **3b** vom Typ A als farblose Kristalle isolieren. Entsprechende Umsetzun-



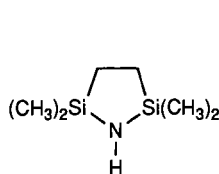
gen mit  $VOCl_3$  führten zu nicht interpretierbaren Ergebnissen. Bei den Reaktionen gemäß Gl. (1) bleibt das oxidische  $M=O$ -Strukturelement erhalten. Dieser Befund steht im Gegensatz zu früheren Beobachtungen, wonach  $NbOCl_3$  und  $TaOCl_3$  mit Lithiumsalzen *acyclischer* Disilylamide Siloxy- und Imido-Komplexe ergeben. So hatten wir festgestellt, daß mit  $Li[N\{Si(CH_3)_2\}_2]$  als Amidierungsreagens eine *Umlagerung* zum Imido-siloxy-Komplex **B** stattfindet<sup>[2]</sup>, wohingegen  $Li[N\{Si(CH_3)_2H\}_2]$  unter Siloxan-Abspaltung einen Imido-trisamido-Komplex **C** ergibt<sup>[3]</sup>. Geringfügige Veränderungen der Konstitution der eingesetzten Amide können somit den Produkttyp nachhaltig bestimmen.

**3a** und **3b** sind unseres Wissens die ersten Übergangsmetall-Komplexe des cyclischen Liganden **4**. Bisher ist er nur in der Chemie einiger Hauptgruppenelemente verwendet worden und findet sich dort in zweikernigen Calcium-<sup>[4]</sup> und Aluminiumkomplexen<sup>[5]</sup>, einigen Amiden des Bors<sup>[6]</sup> sowie in Aminophosphanen der Formel  $[C_6H_{16}NSi_2][PXY]$  ( $X = Y = CH_3$ ;  $X = Cl$ ,  $Y = CH\{Si(CH_3)_3\}_2$ )<sup>[7,8]</sup>. **3a, b** sind gut löslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln, aber sublimierbar nur unter partieller Freisetzung flüchtiger Pyrolyseprodukte bei ca. 100°C. Diese Eigenschaft läßt sie als flüchtige Vorstufen zur Darstellung von Niob- und Tantalnitriden nicht geeignet erscheinen.

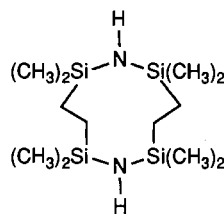
#### B. Neue Organocyclosilazane

Der Ligand  $(CH_3)_2SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2NH$  (**4**) ist nach Barney und Haberland<sup>[9]</sup> und nach Andrianov (keine Arbeitsvorschrift)<sup>[10]</sup> aus  $\alpha,\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-ethan durch Ammonolyse in flüssigem Ammoniak darstellbar. Beim Nacharbeiten der Literaturvorschrift<sup>[9]</sup> haben wir die beiden bisher unbekannten Cyclosilazane **5** und **6** durch fortgesetzte Destillation bzw. Sublimation bei erhöhter Temperatur und als Rückstand das bekannte Oligo- oder Polymer **7** isoliert. Letzteres war durch Ringöffnungspolyme-

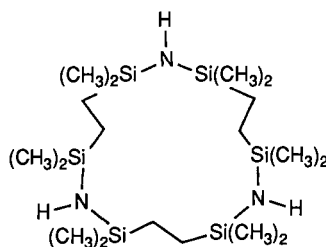
risation von **4** mit Iod oder wasserfreiem Eisen(III)-chlorid erhalten worden<sup>[9]</sup>.



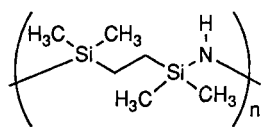
**4**  
5-Ring



**5**  
10-Ring



**6**  
15-Ring



**7**  
acyclisches Oligo- oder Polymer

Man kennt zwar eine Reihe cyclischer Silazane unterschiedlicher Ringgrößen<sup>[11–25]</sup>. Sie enthalten aber zumeist nur eine Si–N- oder Si–N–O-Gruppierung. Als kohlenstoffhaltige Cyclosilazane sind neben **4** nur wenige fünf- und sechsgliedrige Ringe der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{RSi}(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}')\text{NH}$  ( $x = 2$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $x = 2$  bzw.  $3$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ;  $x = 2$  bzw.  $3$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) und das System  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2$  bekannt<sup>[10]</sup>. Diese Verbindungen enthalten alle nur eine SiNSi-Einheit im Ring. Man kannte bisher nur ein Beispiel für ein Cyclocarbosilazan mit zwei SiNSi-Gruppen, nämlich den achtgliedrigen Cyclus  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2$ <sup>[10]</sup>. Cyclocarbosilazane mit drei SiNSi-Einheiten wie in **6** waren unbekannt. Die Produktausbeuten sind verbesserungsbedürftig, gleichwohl haben wir **5** und **6** in hoher Reinheit isoliert und strukturell charakterisiert.

### C. Spektren

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (270 MHz) von **3–7** (Tab. 1) finden wir im Hochfeldbereich jeweils ein Singulett der Methylen- und der Methylgruppe im Intensitätsverhältnis 1:3. Signale von NH-Protonen bei **4–7** sind aufgrund des signalverbreiternden Quadrupolmomentes des N-Kernes nicht beobachtbar.

In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (67.9 bzw. 100.5 MHz) von **3–7** (Tab. 1) finden wir im Hochfeldbereich jeweils ein Quartett und ein Triplett, wobei das Quartett das stärker abgeschirmte, den Methylgruppen zuzuordnende Signal ist. Die Kopplungskonstanten  $^1J(\text{CH})$  der Methyl- und Methylengruppen betragen für alle sechs Verbindungen  $118 \pm 1$  bzw.  $122 \pm 1$  Hz, liegen also im üblichen Bereich<sup>[26]</sup>.

In den  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) findet man für die Verbindungen **3a**, **3b** (53.7 MHz), **5**, **6** (79.4 MHz), **4** und **7** (53.7 MHz) jeweils ein Singulett. Danach haben alle Siliciumatome die gleiche chemische Umgebung. Die  $\delta^{29}\text{Si}$ -Daten der Cyclocarbosilazane **5** ( $\delta = 4.8$ ), **6** (3.7)

und des Oligo- oder Polymers **7** (3.8) sind selbst in der auf die chemische Umgebung empfindlich reagierenden  $^{29}\text{Si}$ -Kernresonanz vergleichbar und unterscheiden sich nur wenig vom Cyclosilazan **4** ( $\delta = 11.3$ ) und in etwas stärkerem Maße von **3a** ( $\delta = 15.9$ ) und **3b** (18.0).

Tab. 1. NMR-Daten der Niob- und Tantal Komplexe **3a** und **3b** und der Silylamine **4–7** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

	$\delta$	Multiplizität	$^1J(\text{C,H})$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H-NMR}$				
<b>3a</b>	0.72 (4H)	s		$\text{CH}_2$
	0.43 (12H)	s		$\text{CH}_3$
<b>3b</b>	0.76 (4H)	s		$\text{CH}_2$
	0.44 (12H)	s		$\text{CH}_3$
<b>4</b>	0.76 (4H)	s		$\text{CH}_2$
	0.07 (12H)	s		$\text{CH}_3$
<b>5</b>	0.46 (4H)	s		$\text{CH}_2$
	0.09 (12H)	s		$\text{CH}_3$
<b>6</b>	0.51 (4H)	s		$\text{CH}_2$
	0.13 (12H)	s		$\text{CH}_3$
<b>7</b>	0.46 (4H)	s		$\text{CH}_2$
	0.10 (12H) <sup>[a]</sup>	s		$\text{CH}_3$
$^{13}\text{C-NMR}$				
<b>3a</b>	2.9	q	119	$\text{CH}_3$
	10.1	t	121	$\text{CH}_2$
<b>3b</b>	1.7	q	118	$\text{CH}_3$
	9.1	t	122	$\text{CH}_2$
<b>4</b>	1.8	q	118	$\text{CH}_3$
	9.2	t	122	$\text{CH}_2$
<b>5</b>	0.5	q	118	$\text{CH}_3$
	10.3	t	117	$\text{CH}_2$
<b>6</b>	0.4	q	118	$\text{CH}_3$
	11.5	t	117	$\text{CH}_2$
<b>7</b>	0.5	q	117	$\text{CH}_3$
	11.3	t	117	$\text{CH}_2$
$^{29}\text{Si-NMR}$ <sup>[b]</sup>				
<b>3a</b>	15.9			
<b>3b</b>	18.0			
<b>4</b>	11.3			
<b>5</b>	4.8			
<b>6</b>	3.7			
<b>7</b>	3.8			

[a] Lit.<sup>[9]</sup>:  $\delta = 0.02$ . — [b] Singulett ( $^{29}\text{Si}$ ).

Im Massenspektrum zeigt die Niobverbindung **3a** bei negativer chemischer Ionisation das Molekül-Ion  $m/z = 583$  mit exakter Isotopenverteilung ohne Zerfallsmuster. Die Tantalverbindung **3b** ergibt bei positiver chemischer Ionisation das Molekül-Ion ( $m/z = 671$ ). Aufgrund der Bildung von  $[\text{M} + 1]$ -Ionen stimmt hier die Isotopenverteilung nicht exakt. Das Zerfallsmuster zeigt  $m/z = 656$   $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ,  $643$   $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$  und  $628$   $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_3]^+$ . Das Massenspektrum (EI, 70 eV) des Cyclocarbosilazans **5** gibt isotopenkorrekt das Molekül-Ion  $m/z = 318$ . Hingegen findet man im Massenspektrum (EI, 70 eV) des Cyclosilazans **6** nur  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  ( $m/z = 462$ ). Bei positiver chemischer Ionisation wird jedoch das Molekül-Ion beobachtet ( $m/z = 477$ ).

In den IR-Spektren (Auszug in Tab. 2) aller sechs Verbindungen findet sich neben den für Silylalkylgruppen typischen Schwingungsfrequenzen  $[\nu(\text{CH})]$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{SiC})$ ,  $\delta(\text{SiC})$ ,  $\nu(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{CH})$ ] die intensive antisymmetrische Si–N–Si-

Tab. 2. Auszug aus den IR-Spektren der Verbindungen **3a**, **b** und **4–7** [ $\text{cm}^{-1}$ ]

<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	Zuordnung
	–	3438 m	3381 m	3374 m	3374 m	$\nu\text{NH}$
2952 s	2952 s	2952 s	2953 vs	2952 vs	2952 vs	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2917 s	2917 s	2917 s	2903 m	2903 m	2903 s	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
2889 s	2889 s	2889 s	2875 m	2875 m	2875 m	$\nu\text{CH}_3$
1251 vs	1251 vs	1251 vs	1251 vs	1251 vs	1251 vs	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
–	–	1096 vs <sup>[a]</sup>	1181 s	1181 s	1181 s <sup>[b]</sup>	$\gamma\text{NH}$
920 vs	913 vs	–	–	–	–	$\nu\text{M=O}$
864 vs	871 vs	864 vs <sup>[a]</sup>	934 vs	934 vs	927 vs <sup>[b]</sup>	$\nu_{\text{as}}\text{Si-N-Si}$
836, 820, 808 vs;	836 829, 808 vs;	829, 808 vs;	822, 801 s;	829 vs;	829 vs	$\rho\text{CH}_3$
780 s	780 s	780 s	796 s	787 s	794 vs	$\rho\text{CH}_3$
766 sh	766 sh	–	–	–	–	$\nu_{\text{as}}\text{M-N-Si}$
745 m	745 m	752 sh	759 m	752 sh	745 m	$\rho_{\text{s}}\text{CH}_3$
723 sh	723 m	730 w	723 m	723 m	716 m	$\rho\text{CH}_3$
681 m	681 m	688 sh	681 m	681 m	681 m	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}$
625 m	625 m	619 vw	611 m	610 sh	625 m	$2 \cdot \delta\text{SiC}$
597 vw	597 vw	597 w	562 w	569 w	569 w	$\nu_{\text{s}}\text{Si-N-Si}$
396 w	401 w	–	–	–	–	$\nu\text{M-N}$
371 m	377 m	–	–	–	–	$\nu\text{M-N}$ } $\text{C}_{3v}$

<sup>[a]</sup> Lit.<sup>[9]</sup>:  $\gamma\text{NH} = 1094$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{Si-N-Si} = 860\text{ cm}^{-1}$ . – <sup>[b]</sup> Lit.<sup>[9]</sup>:  $\gamma\text{NH} = 1180$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{Si-N-Si} = 930\text{ cm}^{-1}$ . – <sup>[c]</sup> Bande vermutlich verdeckt.

Valenzschwingung, welche für **5** und **6** mit  $934\text{ cm}^{-1}$  exakt die gleiche Lage besitzt wie Hexamethyldisilazan<sup>[27]</sup>. Im Oligo- oder Polymer **7** ist diese Bande geringfügig bathochrom verschoben, hingegen ist sie in den neuen Fünfringverbindungen **3a**, **b** ebenso wie in **4**<sup>[9]</sup> infolge Ringspannung um ca.  $60\text{ cm}^{-1}$  niederfrequent verschoben. Aus diesem Grunde<sup>[28,29]</sup> steigen beim Wechsel von den ringspannungslosen Verbindungen **5**, **6** und **7** zu den Fünfringverbindungen **3a**, **b** und **4** sowohl die symmetrische Streckschwingungsfrequenz als auch die exocyclische NH-Streckschwingungsfrequenz ( $\Delta\tilde{\nu} \approx 30$  bzw.  $60\text{ cm}^{-1}$ ). Das Ansteigen der Biegeschwingungsfrequenz  $\gamma\text{NH}$  des Monomeres **4** von 1096 auf  $1181\text{ cm}^{-1}$  bei Polymerisation zu **7** führen Baney und Haberland<sup>[9]</sup> auf Verlust der Ringspannung zurück. Daß wir für  $\gamma\text{NH}$  der Verbindungen **5** und **6** auch  $1181\text{ cm}^{-1}$  finden, zeigt, daß hier keinerlei Ringspannung vorliegt. Im Streckschwingungsbereich für endständige M=O-Gruppen (M =

Nb, Ta) finden wir für **3a** und **3b** je eine starke Absorptionsbande. Die schwache  $A_1$ - und die intensivere E-Bande im M–N-Streckschwingungsbereich bei ca.  $400\text{ cm}^{-1}$  dokumentieren die  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der Moleküle **3a**, **b**.

#### D. Molekül- und Kristallstrukturen

Das Cyclocarbosilazan **5** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pbca$ . Abb. 1 zeigt ein Stereobild, Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten. Entsprechend der Lagesymmetrie im Kristall weist das Molekül ein Inversionszentrum auf. Obwohl theoretisch möglich, kristallisiert das homologe Cyclocarbodisilazan **6** ohne Eigensymmetrie triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Abb. 2 gibt ein Stereobild des Moleküls wieder, in Tab. 4 sind die Atomkoordinaten aufgelistet.

Beiden Strukturen gemeinsam sind die im Vergleich mit der Summe der Kovalenzradien ( $187\text{ pm}$ ) stark verkürzten

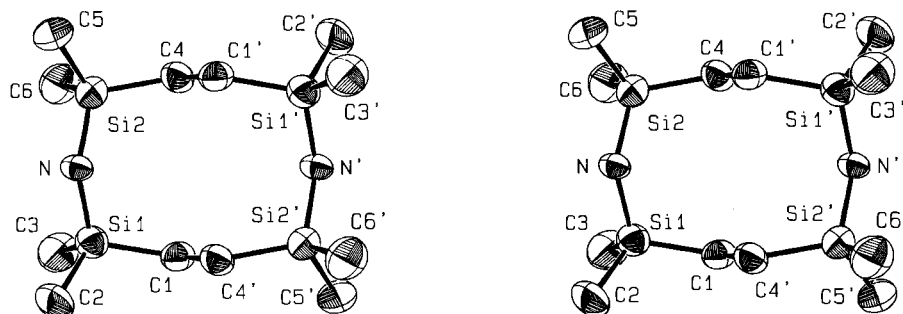


Abb. 1. Molekülstruktur des zehngliedrigen Cyclosilazans **5** im Kristall (ORTEP, Stereodarstellung; 50%-Ellipsoide; ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [Grad]: Si1–N 171.6(2), Si2–N 173.5(2), Si1–C1 186.3(3), Si2–C4 186.0(3), C1–C4' 154.6(4), Si1–N–Si2 133.7(2), N–Si1–C1 111.5(1), N–Si2–C4 111.2(1), Si2–C4–C1'–Si1' 157.8(2)

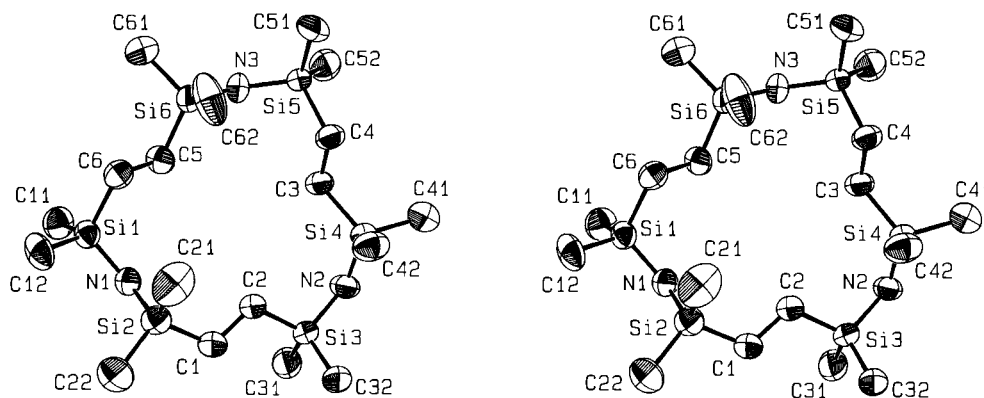


Abb. 2. Molekülstruktur des fünfzehngliedrigen Cyclosilazans **6** im Kristall (ORTEP, Stereodarstellung, 75%-Ellipsoide; ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [Grad]: Si1–N1 172.4(1), Si2–N1 172.0(1), Si3–N2 173.3(1), Si4–N2 173.2(1), Si5–N3 172.1(1), Si6–N3 172.8(2), Si1–C6 188.9(1), Si2–C1 185.9(2), Si3–C2 185.1(2), Si4–C3 186.6(1), Si5–C4 186.6(1), Si6–C5 187.0(2), C1–C2 155.1(2), C3–C4 153.7(1), C5–C6 151.5(3); Si1–N1–Si2 131.3(1), Si3–N2–Si4 131.0(1), Si5–N3–Si6 133.3(1), N1–Si1–C6 111.3(1), N1–Si2–C1 108.1(1), N2–Si3–C2 109.2(1), N2–Si4–C3 111.5(1), N3–Si5–C4 112.8(1), N3–Si6–C5 111.0(1); Si3–C2–C1–Si2 179.4(2), Si4–C3–C4–Si5 163.8(2), Si6–C5–C6–Si1 177.0(2)

SiN-Abstände (171.6–173.5 pm), obwohl der Raumbedarf der Silylmethyl-Gruppen ein gegenläufiges Verhalten erwarten ließe. Im Einklang mit den stark aufgeweiteten SiNSi-Winkeln (131.0–133.7°) finden sich die lokalisierten N-gebundenen Wasserstoffatome in der SiNSi-Ebene.

Beide Beobachtungen lassen überwiegenden  $sp^2$ -Charakter für die Stickstoffatome annehmen, was wahrscheinlich  $d_\pi-p_\pi$ -Doppelbindungsanteile für die SiN-Bindungen bedeutet. Ähnliche Aussagen macht Baird aufgrund von Molekülrechnungen<sup>[30]</sup> an Disiloxanen  $R_3Si-O-SiR_3$  und Trisilylaminen  $N(SiR_3)_3$ . Selbst in den sterisch weniger anspruchsvollen *N,N*-Dimethylsilylaminen  $NMe_2(SiH_nMe_{3-n})$  stabilisieren Doppelbindungsanteile<sup>[31]</sup> die Moleküle um ca.  $170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Sowohl in 10-Ring wie auch im 15-Ring stehen die Siliciumatome *staggered* bezüglich der C–C-Bindung der Ethylengruppen. Nimmt man die Abweichung der Torsionswinkel Si–C–C–Si vom Idealwert 180° als Maß für die Ringspannung, so sind beide Cyclosilazane nahezu spannungsfrei, wobei erwartungsgemäß in **5** die Abweichung der Si–C–C–Si-Torsionswinkel (157.8°) etwas größer ist als in **6** (163.8–178.4°). Weisen die N-gebundenen H-Atome in **5** in entgegengesetzte Richtung, so liegen sie in **6** alle auf einer Ringseite. Man könnte für **6** aufgrund dieser Konformation komplexbildende Eigenschaften als „Tripod“-Ligand erwarten, sprächen die großen gegenseitigen Abstände der N-Atome nicht dagegen: Mit ca. 620 pm sind die transannularen Abstände in einem Bereich, der eine stabile Komplexierung von Metall-Ionen ausschließt.

## Schlußfolgerung

Von Cyclodisilazanen abgeleitete Amidliganden bilden gut handhabbare Oxotrisamide mit pentavalentem Niob und Tantal. Silyl-Umlagerungen zu Siloxy-Komplexen werden nicht beobachtet. Wegen Zersetzungserscheinungen bei der Sublimation im Vakuum scheiden die Komplexe für CVD-Zwecke jedoch aus.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium

für Forschung und Technologie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Außerdem sind wir der Firma H. C. Starck Berlin in Goslar (Prof. G. Winter) für die Überlassung hochreiner Präparate von  $NbCl_5$  und  $TaCl_5$  und der Firma Chemetall in Langelsheim (Dr. Schneider) für Organolithium-Verbindungen zur Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft unter Argon durchgeführt. Alle Lösungsmittel waren argongesättigt und mit Na/K-Legierung getrocknet.  $NbCl_5$  und  $TaCl_5$  (H. C. Starck Berlin) für die Synthese von  $NbOCl_3$  bzw.  $TaOCl_3$ <sup>[32,33]</sup>, *n*-Butyllithium (Chemetall) waren handelsüblich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. 2,2,5,5-Tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentan (**4**) wurde nach Lit.<sup>[9]</sup> hergestellt. – IR: KBr-Preßlinge und Nujol-Verreibungen zwischen CsBr-Fenstern, Beckmann-Infrarot-Gitterspektrometer 4240 und FT-Infrarot-Spektrometer Nicolet 5-DX. – NMR ( $C_6D_6$ ): FT-NMR-Spektrometer Jeol-JNM-GX 270 und Jeol-JNM-GX 400. – MS: Finnigan MAT 90, chemische Ionisation mit Isobuten. – GC-MS: HP 5890. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts (M. Barth).

**Röntgenstrukturanalysen:** Die Röntgendaten von **5** und **6** wurden auf einem CAD4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) mit  $Cu-K_\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Strukturlösung gelang mit Direktmethoden und Differenz-Fourier-Synthesen. Alle Wasserstoffpositionen konnten lokalisiert werden. Auf dieser Basis sind die Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet ( $d_{C-H}/d_{N-H}$ : 95 pm; pro Kohlenstoffatom ein kollektiv isotroper Auslenkungsfaktor;  $B_H = 1.3 \cdot B_{C(N)}$ ) und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Eine freie Verfeinerung der Wasserstofflagen war in beiden Fällen auf Grund der schlechten Datenlage nicht möglich. Einerseits begrenzt das schwache Streuvermögen der Einkristalle (nur 50% aller gemessenen Reflexe wurden über der  $1\sigma$ -Grenze registriert) zusammen mit einem 32.0proz. Intensitätsabfall während der Meßzeit die Qualität der Strukturbestimmung von **5**. Andererseits führte ein Kühlungsausfall zum Verlust des Meßkristalles von **6** (Schmp. 29°C) nach 2/3 der theoretischen Meßzeit. Tab. 3 und 4 enthalten die Atomkoordinaten, Tab. 5 enthält die Kristalldaten sowie die Meßparameter der Strukturlösung und -verfeinerung. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-III<sup>[34]</sup> mit den Programmen MULTAN 11/82, ORTEP II,

PLATON-89, SCHAKAL und SDP. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56369, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **5**.  $B_{eq} = (4/3) \cdot [a^2 \cdot \beta(1,1) + b^2 \cdot \beta(2,2) + c^2 \cdot \beta(3,3)]$

Atom	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Si1	0.3003(2)	0.1345(1)	0.07019(7)	4.18(3)
Si2	0.5773(2)	0.0223(1)	0.14729(7)	4.06(3)
N	0.3904(4)	0.0440(3)	0.1247(2)	3.3(1)
C1	0.3572(5)	0.1207(3)	-0.0276(2)	4.0(1)
C2	0.0937(6)	0.1084(4)	0.0799(3)	6.0(1)
C3	0.3410(5)	0.2736(4)	0.0994(3)	6.5(2)
C4	0.6889(5)	-0.0161(4)	0.0653(2)	4.1(1)
C5	0.5790(6)	-0.0870(4)	0.2161(2)	6.3(1)
C6	0.6653(6)	0.1428(4)	0.1875(3)	6.4(2)

Tab. 4. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **6**.  $B_{eq} = (4/3) \cdot [a^2 \cdot \beta(1,1) + b^2 \cdot \beta(2,2) + c^2 \cdot \beta(3,3) + ab(\cos\gamma) \cdot \beta(1,2) + ac(\cos\beta) \cdot \beta(1,3) + bc(\cos\alpha) \cdot \beta(2,3)]$

Atom	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Si1	0.42981(8)	0.02296(7)	0.22626(7)	2.57(2)
Si2	0.15321(8)	-0.03185(8)	0.16643(7)	2.96(2)
Si3	0.02199(7)	0.23083(7)	0.36397(8)	2.76(2)
Si4	0.19638(7)	0.50753(7)	0.33324(7)	2.66(2)
Si5	0.61583(7)	0.68766(7)	0.31615(7)	2.36(2)
Si6	0.65355(7)	0.44895(7)	0.23565(7)	2.62(2)
N1	0.2870(2)	0.0081(2)	0.2550(2)	2.52(6)
N2	0.1028(2)	0.3940(2)	0.4047(2)	2.89(6)
N3	0.6578(2)	0.5739(2)	0.3305(2)	2.62(5)
C1	0.0601(3)	0.0300(3)	0.2467(3)	2.92(7)
C2	0.1187(3)	0.1756(3)	0.2833(3)	2.86(7)
C3	0.3607(3)	0.5348(3)	0.3499(3)	2.89(7)
C4	0.4439(3)	0.6212(3)	0.2755(3)	2.88(7)
C5	0.5466(3)	0.2949(3)	0.2721(3)	2.92(8)
C6	0.5306(3)	0.1799(3)	0.1880(3)	3.05(8)
C11	0.5130(3)	0.0176(3)	0.3573(3)	3.7(1)
C12	0.4077(4)	-0.1083(3)	0.1099(3)	3.9(1)
C21	0.1968(4)	0.0402(4)	0.0394(3)	5.3(1)
C22	0.0555(4)	-0.2075(4)	0.1163(5)	5.6(1)
C31	-0.0119(3)	0.1664(3)	0.4973(3)	4.1(1)
C32	-0.1295(3)	0.1772(3)	0.2739(4)	4.0(1)
C41	0.1946(4)	0.6572(3)	0.3965(4)	4.9(1)
C42	0.1338(3)	0.4603(3)	0.1793(3)	4.0(1)
C51	0.6962(3)	0.7777(3)	0.2071(3)	3.7(1)
C52	0.6614(3)	0.7979(3)	0.4559(3)	4.0(1)
C61	0.8119(4)	0.4618(4)	0.2385(5)	6.2(1)
C62	0.5960(4)	0.4471(3)	0.0895(3)	5.4(1)

1) *Oxotris[2,2,5,5-tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentyl]niob(V)* (**3a**): In einem 250-ml-Rundkolben werden 10 ml *n*-Hexan und 2.90 g (18.2 mmol) **4** vorgelegt. Nun gibt man bei Raumtemp. 10.7 ml (14.2 mmol) einer 1.7 M Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan zu und rührt 30 min bei Siedehitze. Dann ist die Butan-Entwicklung beendet. Nun wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und durch 50 ml Diethylether ersetzt. Daraufhin gibt man über einen Feststoff-Dosiertrichter binnen 5–10 min bei Raumtemp. 1.13 g (5.25 mmol) NbOCl<sub>3</sub> zu und läßt über Nacht bei Raumtemp. rühren. Man erhält eine gelbe Lösung mit weißem Bodensatz, der abfiltriert und drei-

mal mit je 10 ml Toluol gewaschen wird. Die Ether- bzw. Toluollösungen werden stark eingengt, bevor man **3a** bei -30°C auskristallisieren läßt. Ausb. 929 mg farblose Kristalle (30%), Schmp. ca. 100°C (Zers.), Subl. ca. 100°C i. Hochvak. unter teilweiser Zersetzung.

$C_{18}H_{48}N_3NbOSi_6$  (584.0) Ber. C 37.02 H 8.28 N 7.19 Si 28.85  
Gef. C 37.34 H 8.21 N 6.24 Si 28.76

Tab. 5. Kristallographische Daten und Meßparameter zu den Röntgenstrukturanalysen von 2,2,5,5,7,7,10,10-Octamethyl-1,6-diaza-2,5,7,10-tetrasilacyclodecan (**5**) und 2,2,5,5,7,7,10,10,12,12,15,15-Dodecamethyl-1,6,11-triaza-2,5,7,10,12,15-hexasilacyclopentadecan (**6**)

	5	6
Summenformel	$C_{12}H_{34}N_2Si_4$	$C_{18}H_{51}N_3Si_6$
M, a.m.u.	318.8	478.1
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	Pbca (I.T.-Nr.: 61)	P $\bar{1}$ (I.T.-Nr.: 2)
Farbe und Habitus	farblose Rhomben	farblose Prismen
Meßtemperatur [K]	294	163
a [pm]	889.5(1)	1218.7(7)
b [pm]	1264.5(1)	1223.2(6)
c [pm]	1824.7(2)	1206.6(8)
$\alpha$ [°]	90	99.58(7)
$\beta$ [°]	90	92.77(5)
$\gamma$ [°]	90	117.60(6)
V [pm <sup>3</sup> ·10 <sup>6</sup> ]	2052	1556
Z	4	2
d <sub>calc.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.032	1.020
Strahlenquelle	CuK $\alpha$	CuK $\alpha$
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	26.4	26.1
Scantyp	$\Theta/2\Theta$ -scan	$\Theta/2\Theta$ -scan
Meßzeit [s]	max. 90	max. 120
Scanbreite [°]	(0.50 + 0.25 · tan $\Theta$ )	(1.25 + 0.25 · tan $\Theta$ )
$\Theta_{max}$ [°]; Oktanten	65; +h, +k, +l	65; +h, +k, +l
Untergrund	±25 % vor und nach jedem Reflex	
Korrekturen	LP; Absorption; Zersetzung	LP; Zersetzung
Gemessene Reflexe	2022	3034
unbeobachtete Reflexe; (I < 0.01)	814	107
unabhängige Reflexe	1208	2915
R <sub>(merge)</sub>		0.033
zur Rechnung benutzt (NO)	740 (I > 3 · $\sigma$ (I))	2915 (I > 0.01)
Parameter (NV)	82	244
Reflexe / Parameter	9.0	11.9
R <sub>[a]</sub>	0.046	0.044
R <sub>w</sub>	0.032	0.051
GOF <sup>[b]</sup> ; p	2.425; 0.00	7.416; 0.00
Gewichtungsschema; $\omega$	1/ $\sigma^2(F_0)$	1/ $\sigma^2(F_0)$
shift/err	<0.001	<0.001
max.; min., [e <sub>0</sub> Å <sup>-3</sup> ]	+0.23; -0.25	+0.36; -0.27

$$^{[a]} R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|, R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}, ^{[b]} \text{GOF} = [w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2}$$

2. *Oxotris[2,2,5,5-tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentyl]tantal(V)* (**3b**): In einem 250-ml-Rundkolben werden 10 ml *n*-Hexan und 3.17 g (19.9 mmol) **4** vorgelegt. Man gibt bei Raumtemp. 11.7 ml (19.9 mmol) einer 1.7 M Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan zu und rührt 30 min bei Siedehitze. Die Butan-Entwicklung ist dann beendet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und durch 50 ml Diethylether ersetzt. Dann gibt man über einen Feststoff-Dosiertrichter in ca. 4 min. bei Raumtemp. 1.87 g (6.2 mmol) TaOCl<sub>3</sub> zu.

Dabei färbt sich die Lösung schwach gelb. Man läßt über Nacht bei Raumtemp. rühren und erhält so eine etwas stärker gelbe Lösung mit weißem Bodensatz, der abfiltriert und mehrmals in kleinen Portionen mit insgesamt 60 ml Toluol gewaschen wird. Aus den stark eingegengten Ether- und Toluollösungen wird **3b** bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisiert (aus Hexan umkristallisierbar). Ausb. 770 mg (19%) farblose Kristalle, Schmp.  $158^{\circ}\text{C}$ , Subl. ca.  $100^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. unter teilweiser Zersetzung.

$\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{OSi}_6\text{Ta}$  (672.1) Ber. C 32.17 H 7.20 N 6.25 Si 25.07  
Gef. C 31.83 H 7.19 N 5.66 Si 25.58

3. 2,2,5,5,7,7,10,10-Octamethyl-1,6-diaza-2,5,7,10-tetrasilacyclodecan (**5**) und 2,2,5,5,7,7,10,10,12,12,15,15-Dodecamethyl-1,6,11-triaza-2,5,7,10,12,15-hexasilacyclopentadecan (**6**) und  $[-\text{NHSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2-]_n$  (**7**): In einem 1-l-Kolben werden nach Lit.<sup>[9]</sup> ca. 0.6 l flüssiger Ammoniak mit einer Lösung aus 52.0 g (242 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$  (Fa. ABCR) in 100 ml Diethylether bei  $-70^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Das entstandene Ammoniumchlorid (25.80 g nach 3stdg. Trocknen i. Hochvak.; 99%) wird abfiltriert. Der Diethylether wird bei Normaldruck abdestilliert. Über eine 20-cm-Vigreuxkolonne wird nun i. Vak. bei einer Badtemp. von  $80^{\circ}\text{C}$  fraktioniert destilliert: 1. Fraktion (0.22 g), bis  $49^{\circ}\text{C}$  bei 35 Torr, bestehend aus **4** (GC-MS<sup>[35]</sup>,  $m/z$ : 159  $[\text{M}]^+$ , 144  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ). – 2. Fraktion (18.23 g):  $49^{\circ}\text{C}/35$  Torr, bestehend aus der Komponente der 1. Fraktion (Gesamtausbe. 48%, Lit.<sup>[9]</sup> 70%). Es erfolgt nun eine Sublimation des Rückstands im Hochvak. bei  $120^{\circ}\text{C}$ . Badtemp. Man erhält **5** als farblose Kristalle, die bei Bedarf aus Hexan umkristallisiert werden können. Ausb. 1.02 g (3%), Schmp.  $118^{\circ}\text{C}$ , Subl. ca.  $80^{\circ}\text{C}/\text{Hochvak}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Si}_4$  (318.8) Ber. C 45.22 H 10.75 N 8.79 Si 35.24  
Gef. C 44.78 H 10.67 N 8.33 Si 35.67

Man destilliert nun im Hochvak. bei einer Badtemp. von  $200^{\circ}\text{C}$  weiter und erhält **6** als ein bei  $142^{\circ}\text{C}$  siedendes farbloses Öl, das bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus *n*-Hexan kristallisiert wird. Ausb. 1.65 g (4%), Schmp.  $29^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{Si}_6$  (478.1) Ber. C 45.22 H 10.75 N 8.79 Si 35.24  
Gef. C 45.15 H 10.75 N 8.08 Si 34.65

Es bleibt das Oligo- oder Polymer **7** als ein blaßgelber, viskoser, nichtflüchtiger Rückstand zurück. Ausb. 9.29 g (24%).

$(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NSi}_2)_n$  (Formelmasse 159.4)

Ber. C 45.22 H 10.75 N 8.79 Si 35.24  
Gef. C 45.20 H 10.98 N 8.54 Si 35.21

- [1] CXIX. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, *Adv. Mater.*, im Druck.  
[2] W. A. Herrmann, M. Denk, F. Dyckhoff, J. Behm, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2401–2403.  
[3] W. A. Herrmann, N. Huber, P. Härter, M. Denk, F. Dyckhoff, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 117–118.  
[4] S. C. Sockwell, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3393–3999.  
[5] J. J. Byers, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrnecir, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2205–2210.

- [6] Y. F. Beswick, P. Wisan-Neilson, R. H. Neilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2639–2643.  
[7] J. C. Wilburn, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 347–351.  
[8] R. R. Ford, R. H. Neilson, *Polyhedron* **1986**, *5*, 643–653.  
[9] R. H. Baney, G. G. Haberland, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 320–325.  
[10] K. A. Andrianov, K. V. Kotrelev, A. M. Kononov, I. M. Prudnik, *Dokl. Chem.* **1974**, *216*, 401–403.  
[11] R. Fessenden, J. S. Fessenden, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 361–388.  
[12] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 498–508.  
[13] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 978–980.  
[14] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1833–1841.  
[15] S. D. Brewer, C. P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3888–3891.  
[16] G. H. Wiseman, D. R. Wheeler, D. Seyferth, *Organometallics* **1986**, *5*, 146–152.  
[17] K. A. Andrianov, M. I. Shkol'nik, V. M. Kopylov, L. M. Khananashvili, P. L. Prihod'ko, *Polym. Sci. USSR* **1980**, *21*, 996–1003.  
[18] K. A. Andrianov, I. I. Tverdokhlebova, S.-S. A. Pavlova, P. A. Kurginyan, T. A. Larina, V. M. Kopylov, Zh. S. Syrtsova, Y. G. Khoroshilova, *Polym. Sci. USSR* **1977**, *19*, 2644–2649.  
[19] K. A. Andrianov, M. M. Il'in, V. N. Talanov, L. S. Isakova, N. A. Sidorenko, *Polym. Sci. USSR* **1976**, *18*, 3147–3153.  
[20] K. A. Andrianov, G. V. Kotrelev, N. A. Tebeneva, N. V. Pertsova, I. I. Tverdokhlebova, P. A. Kurginyan, T. A. Larina, Y. G. Khoroshilova, *Polym. Sci. USSR* **1978**, *20*, 784–792.  
[21] K. A. Andrianov, *Polym. Sci. USSR* **1971**, *13*, 284–298.  
[22] K. A. Andrianov, G. V. Kotrelev, *Polym. Sci. USSR* **1964**, *6*, 759–763.  
[23] K. A. Andrianov, G. Ya. Rumba, *Polym. Sci. USSR* **1963**, *4*, 314–319.  
[24] K. A. Andrianov, B. A. Ismailov, A. M. Kononov, G. V. Kotrelev, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 129–137.  
[25] K. A. Andrianov, V. B. Basov, G. V. Kotrelev, *Dokl. Chem.* **1967**, *176*, 824–827.  
[26] J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, London, **1972**, S. 337 und 352.  
[27] H. Kriegsmann, *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 1088–1094.  
[28] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme-Verlag Stuttgart, New York, **1984**.  
[29] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, **1988**.  
[30] N. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 93–97.  
[31] A. E. Blake, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, D. E. Smith, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 91–95.  
[32] A. Cowley, F. Fairbrother, N. Scott, *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 3133–3137.  
[33] A. Cowley, F. Fairbrother, N. Scott, *J. Less-Common Metals* **1959**, *1*, 206–216.  
[34] P. Kiprof, E. Herdtweck, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa: *STRUX-III, ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Technische Universität München und Universität Marburg, 1985/1987.  
[35] Identifizierung durch Vergleich des GC/MS-Spektrums mit einer authentischen Probe.

[200/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 13597-20-1 / **1b**: 13597-22-3 / **3a**: 142802-53-7 / **3b**: 142802-54-8 / **4**: 7418-19-1 / **5**: 142802-58-2 / **6** (monomer): 142802-56-0 / **6** (polymer): 142802-57-1 / **7**: 142802-55-9 /  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ : 13528-93-3 / Ammoniak: 7664-41-7