

# Synthese und Kristallstrukturen von Cyclosilazanen mit ungewöhnlichen Konformationen<sup>1</sup>

Hans-Jörg Rakebrandt <sup>a</sup>, Uwe Klingebiel <sup>a,\*</sup>, Mathias Noltemeyer <sup>a</sup>, Udo Wenzel <sup>b</sup>,  
Dietrich Mootz <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen, Germany

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

Eingegangen 22 März 1996

## Abstract

The 1,3-disilazanes,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiNH}_2\text{-NHSiFR}_2$ ,  $\text{R} = \text{Me}$  (**1**),  $\text{CHMe}_2$  (**2**), and the 1,3,5-trisilazane,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{NHSiFMe}_2)_2$  (**3**), are formed in the reaction of lithiated diamino-di-*tert*-butylsilane with  $\text{F}_2\text{SiMe}_2$  and  $\text{F}_2\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$ . **1** and **2** react with  $\text{BuLi}$  to give the cyclodisilazanes **4** and **5**,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{NH})_2\text{SiR}_2$ ,  $\text{R} = \text{Me}$  (**4**),  $\text{CHMe}_2$  (**5**), and the cyclotetrasilazane **6**,  $[(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiNH-SiMe}_2-\text{NH}]_2$ . In the reaction of fluorosilanes with the lithium derivatives of **4** and **5** the silylsubstituted cyclodisilazanes **7**, **8**, **10**, and **11** are obtained: **7**,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiNH}(\text{NSiFMe}_2)\text{SiMe}_2$ ; **8**,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{NSiFMe}_2)\text{SiMe}_2$ ; **10**,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiNH}(\text{NSiF}_2\text{CMe}_3)\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$ ; **11**,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{NSiF}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NSiF}_2\text{CMe}_3)\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$ . The reaction of dilithiated diamino-*tert*-butylmethylsilane with dichloro-*tert*-butylmethylsilane leads to the formation of the cyclotetrasilazane **9**,  $(\text{Me}_3\text{CMeSi}-\text{NH})_4$ . The crystal structures of **4**, **6**, and **11** have been determined. **4** forms monoclinic crystals, space group  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ . The four-membered ring is planar. The NSiN angles are smaller than  $90^\circ$ , and the SiNSi angles are bigger than  $90^\circ$ . **6** forms triclinic crystals, space group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . The ring has a saddle conformation, with the Si atoms approximately coplanar and the N atoms alternatively above and below this plane. The N atoms have an almost planar environment (sum of angles  $357.4$ – $359.0^\circ$ ) with SiNSi angles between  $139.8$ – $142.8^\circ$ . **11** forms monoclinic crystals, space group  $C2/c$ ,  $Z = 8$ . The angle between the lines of the atoms  $\text{N}1-\text{N}2/\text{N}2-\text{Si}4$  is  $166.5^\circ$  and between  $\text{N}2-\text{N}1/\text{N}1-\text{Si}3$  is  $176.4^\circ$ . The  $\text{N}2$  atom has a pyramidal environment (sum of angles  $355.1^\circ$ ), a very rare example of a nitrogen atom bonded to three silicon atoms. The exocyclic silyl groups have *cis* position. The electron-withdrawing effect of the fluorine atoms leads to a shortening of the exocyclic Si–N bonds.

## Zusammenfassung

Die 1,3-Disilazane,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiNH}_2\text{-NHSiFR}_2$ ,  $\text{R} = \text{Me}$  (**1**),  $\text{CHMe}_2$  (**2**), und das 1,3,5-Trisilazan,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{NHSiFMe}_2)_2$  (**3**), werden in der Reaktion des lithiierten Diamino-di-*tert*-butylsilan mit  $\text{F}_2\text{SiMe}_2$  und  $\text{F}_2\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$  erhalten. **1** und **2** reagieren mit  $\text{BuLi}$  zu den Cyclodisilazanen **4** und **5**,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{NH})_2\text{SiR}_2$ ,  $\text{R} = \text{Me}$  (**4**),  $\text{CHMe}_2$  (**5**), und dem Cyclotetrasilazan,  $[(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiNH-SiMe}_2-\text{NH}]_2$  (**6**). Die Lithiumderivate von **4** und **5** reagieren mit Fluorsilanen zu den silylsubstituierten Cyclodisilazanen **7**, **8**, **10** und **11**: **7**,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiNH}(\text{NSiFMe}_2)\text{SiMe}_2$ ; **8**,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{NSiFMe}_2)\text{SiMe}_2$ ; **10**,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiNH}(\text{NSiF}_2\text{CMe}_3)\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$ ; **11**,  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{NSiF}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NSiF}_2\text{CMe}_3)\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$ . Die Reaktion des dilithiierten Diamino-*tert*-butylmethylsilans mit Dichloro-*tert*-butylmethylsilan führt zur Bildung des Cyclotetrasilazans **9**,  $(\text{Me}_3\text{CMeSi}-\text{NH})_4$ . Die Kristallstrukturen von **4**, **6** und **11** wurden untersucht. **4** bildet monokline Kristalle der Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ . Das Vierring-Gerüst ist planar. Die NSiN-Winkel sind kleiner und die SiNSi-Winkel entsprechend größer als  $90^\circ$ . **6** kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Der Ring besitzt Sattelkonformation mit den Si-Atomen etwa in einer Ebene und den N-Atomen abwechselnd darüber und darunter. Die N-Atome haben eine weitgehend planare Umgebung (Winkelsumme  $357.4$ – $359.0^\circ$ ) mit SiNSi-Winkeln zwischen  $139.8$ – $142.8^\circ$ . **11** bildet monokline Kristalle mit der Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 8$ . Der Winkel zwischen den Linien  $\text{N}1-\text{N}2/\text{N}2-\text{Si}4$  beträgt  $166.5^\circ$  und zwischen  $\text{N}2-\text{N}1/\text{N}1-\text{Si}3$   $176.4^\circ$ . Das  $\text{N}2$ -Stickstoffatom hat eine trigonal pyramidale Umgebung (Winkelsumme  $355.1^\circ$ ), eine äußerst seltene Geometrie für Stickstoffatome, die an drei Siliciumatome gebunden sind. Die exocyclischen Silylgruppen haben eine *cis*-Position zueinander. Der elektronenziehende Effekt der Fluoratome führt zu einer Verkürzung der exocyclischen Si–N-Abstände.

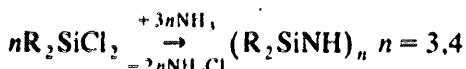
**Keywords:** Silicon; Cyclosilazanes; Crystal structures

\* Korrespondenzautor.

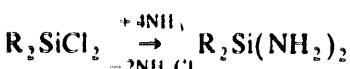
<sup>1</sup> Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Haupt zum 60. Geburstag.

## I. Einleitung

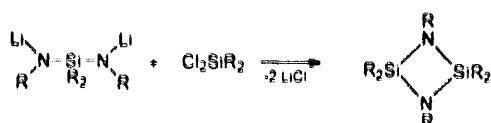
Der klassische Weg der Silazanbildung, die Ammonolyse der Silicium-Chlor-Bindung, führt bei Verwendung difunktioneller Chlorsilane zu sechs- und achtgliedrigen Silazanringen [1–3]. Die Ausbeute des kleineren Ringes, des Cyclotrisilazans, steigt in diesen Reaktionen mit zunehmender Größe der Substituenten am Silicium. Die Bildung viergliedriger Ringe wird auf diesem Weg nicht nachgewiesen. Ihre Existenz galt daher lange als zweifelhaft.



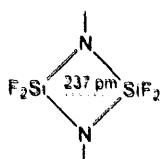
Werden voluminös substituierte Chlorsilane, z.B. das Di-*tert*-butyldichlorsilan, der Ammonolyse unterzogen, endet die Reaktion auf der Stufe der Diaminosilane. Eine NH<sub>3</sub>-Kondensation zu Cyclodisilazanen tritt nicht auf [4].



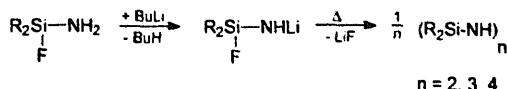
Nach der Methode von Lienhard und Rochow [5] sind heute perorganylsubstituierte Cyclodisilazane in der Reaktion doppelt metallierter Di(amino)silane mit Dichlorsilanes leicht zugänglich.



Zur Synthese anorganisch substituierter Cyclodisilazane setzten wird in analoger Reaktion Dilithiumderivate von Bis(silylamino)difluorsilanen mit SiF<sub>4</sub> um und isolierten aufgrund der kombinierten Effekte der vier Fluoratome am Silicium und der zwei Silylgruppen am Stickstoff die kleinsten bekannten viergliedrigen Si-N-Ringe mit einem annularen Si...Si-Abstand von 237 pm [6,7]. Dies entspricht der Größe einer Si-Si-Einfachbindung.



Die Synthese von Fluorsilylaminen und deren Lithiumderivaten führte schließlich zur Darstellung NH-funktioneller, viergliedriger Si-N-Ringe [8–10].



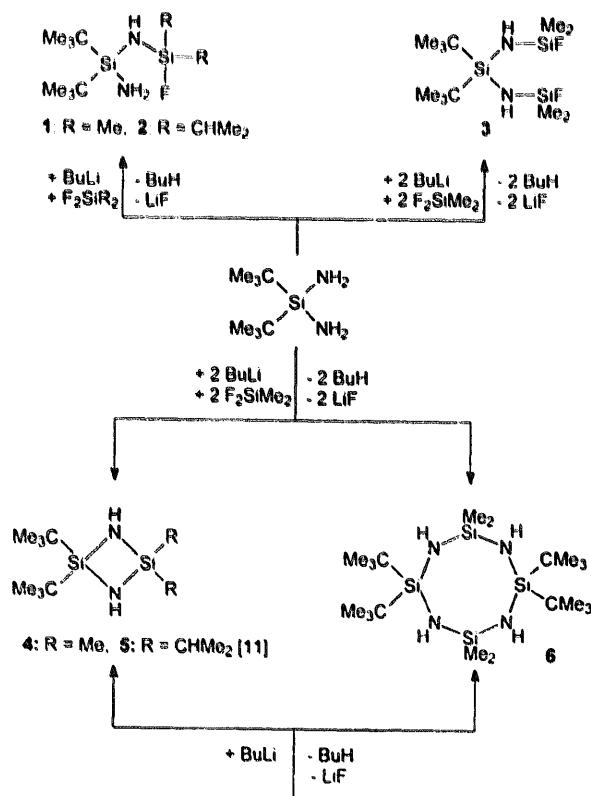
$$n = 2, 3, 4$$

Die Größe der Substituenten R am Silicium steuert, sowohl bei thermischer Salzabspaltung als auch bei stufenweiser Kondensation, die Ausbeuten der vier-, sechs- und achtgliedrigen Cyclosilazane. Vorgegeben durch die Methode entstehen auf diesem Weg ausschließlich symmetrisch substituierte Cyclosilazane.

Ziele der vorliegenden Arbeit waren zum einen die Synthese und kristallstrukturanalytische Untersuchung eines unsymmetrisch substituierten, NH-funktionellen Cyclodi- und Cyclotetrasilazans und zum anderen die Untersuchung des Effektes exocyclische gebundener SiF<sub>2</sub>-Gruppen auf Ringwinkel und Bindungsabstände. Zu diesem Zweck interessierte die Kristallstruktur eines an beiden N-Atomen difluorsilylsubstituierten Cyclodisilazans.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

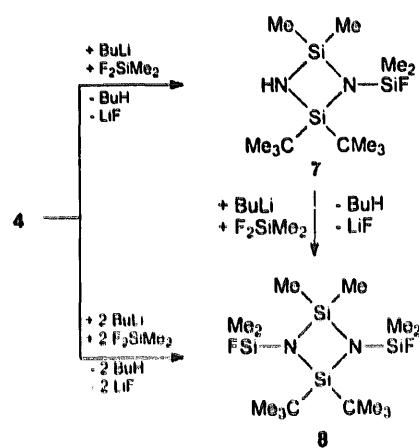
Nach unseren Erfahrungen entstehen viergliedrige Cyclosilazane nur bei Einsatz voluminös substituierter Difluorsilane mit Alkaliamiden. Aus diesem Grund



Schema 1.

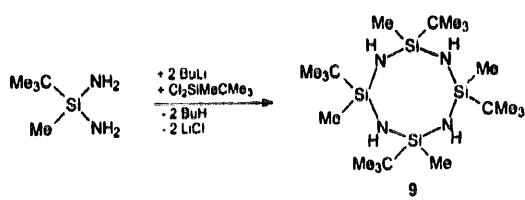
wählten wir als Edukt das Diaminodi-*tert*-butylsilan [3], dessen Monolithiumderivat mit Difluordimethylsilan und Difluorodisopropylsilan zu den 1,3-Disilananen **1** und **2** reagiert. Mit der doppelt molaren Menge an  $F_2SiMe_2$  entsteht aus dilithiertem  $(Me_3C)_2Si(NH_2)_2$  das 1,3,5-Trisilazan **3**. Das Cyclodisilazan **4** und als Nebenprodukt das Cyclotetrasilazan **6** werden bei inverser Reaktionsführung, d.h. bei Vorlage der äquimolaren Menge des dilithierten Diaminodi-*tert*-butylsilans und Einleiten des  $F_2SiMe_2$  gebildet (Schema 1).

Die Synthese von **4–6** gelingt ebenfalls durch die Cyclisierung von **1** und **2** mit Butyllithium. Während neben **4** wieder **6** entsteht, cyclisiert **2** ausschließlich zu **5**. **5** konnte kürzlich bereits aus 1-Amino-1,1-diisopropyl-3,3-di-*tert*-butyl-3-fluor-1,3-disilazan hergestellt werden [11]. Nebenprodukte der Darstellung von **3** aus dilithiertem  $(Me_3C)_2Si(NH_2)_2$  mit  $F_2SiMe_2$  sind die mono- und bis(fluordimethylsilyl)-substituierten Cyclosilazane **7** und **8**. Gezielt werden **7** und **8** aus Lithiumderivaten von **4** mit  $F_2SiMe_2 erhalten.$

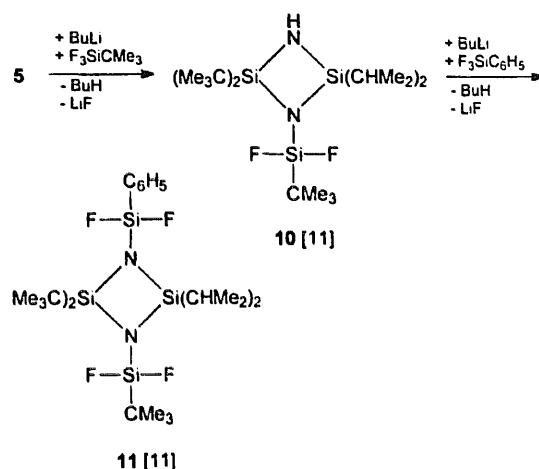


**8** entsteht ebenso aus metalliertem **7** mit  $F_2SiMe_2$ .

Der sterische Einfluß der Substituenten an den Siliciumatomen auf die Produktbildung wird beim Versuch der Darstellung des  $\sim$  **4** isomeren 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-dimethylcyclodisilazan **9** deutlich. Ausgehend vom Dilithiumderivat des Diamino-*tert*-butylmethylsilans entsteht in der Reaktion mit *tert*-Butyl-dichlormethylsilan ausschließlich das achtgliedrige Cyclosilazan **9**.



**9** kristallisiert als nur ein Strukturisomer. Zum Studium des Einflusses von exocyclic gebundenen  $SiF_2$ -Gruppen auf die Größe der Ringwinkel und -bindungsabstände synthetisierten wir in zwei Stufen das gut kristallisierende 1-Difluor-*tert*-butylsilyl-3-di-fluorphenylsilyl-2,2-di-*tert*-butyl-4,4-diisopropyl-cyclo-disilazan **11** [11].



### 2.1. Kristallstruktur von **4**

Abb. 1 zeigt die Struktur von **4** im Kristall; Atomkoordinaten für **4** sind in Tabelle 1 aufgelistet. Der viergliedrige Ring resultiert mit Si1, Si2, C1–C4, C31 und C41 auf der Spiegelebene der Raumgruppe als planar. Es werden die für  $(SiN)_2$ -Ringe typischen Winkelwerte gefunden. Die Ringwinkel am Stickstoff sind größer als  $90^\circ$  und die am Silicium kleiner. Nur bei  $(F_2Si-N)_2$

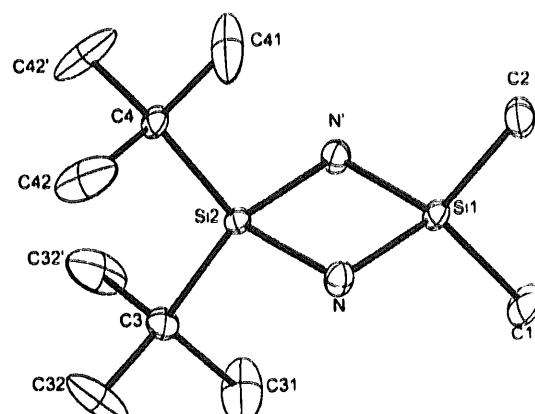


Abb. 1. Struktur des Moleküls von **4** im Kristall, ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): Si1–N 173.8(3), Si2–N 174.8(2), Si1–C1 187.0(5), Si2–C3 190.8(4), Si1–C2 187.4(5), Si2–C4 190.9(4); N–Si1–N' 87.9(2), N–Si2–N' 87.2(2), C1–Si1–C2 108.1(2), C3–Si2–C4 115.5(2), Si1–N–Si2 92.5(1).

**Tabelle 1**  
Atomparameter für 4

Atom	x	y	z	0.01U <sub>eq</sub>
Si1	0.6396(1)	0.2500	1.1515(1)	2.68(3)
Si2	0.6083(1)	0.2500	0.8769(1)	2.20(3)
N	0.6231(3)	0.1270(3)	1.0147(3)	3.23(6)
C1	0.8427(6)	0.2500	1.3346(6)	5.3(2)
C2	0.4624(6)	0.2500	1.2076(6)	4.6(1)
C3	0.7983(5)	0.2500	0.8334(5)	3.5(1)
C31	0.9538(7)	0.2500	0.9899(8)	13.5(6)
C32	0.8067(7)	0.1232(5)	0.7481(8)	8.4(2)
C4	0.3934(5)	0.2500	0.6985(4)	3.1(1)
C41	0.2611(7)	0.2500	0.7554(7)	14.1(6)
C42	0.3667(6)	0.1245(5)	0.5988(6)	8.7(2)

$$U_{\text{eq}} (\text{pm}^2) = (1/3)(U_{11}a^2a^2 + \dots + U_{23}b^2c^2 \cos \alpha)$$

Cyclosilazanen werden am Silicium größere Ringwinkel gefunden [6,7]. Die Si–N-Abstände sind mit 173.8 und 174.8 pm im erwarteten Bereich. Eine Suche in der Cambridge Datenbank [12] für (SiN)<sub>2</sub>-Ringe ergab Werte zwischen 170 und 180 pm. Bei 4 erwiesen sich die terminalen C-Atome der *tert*-Butylgruppen als stark anisotrop. Infolge dieser Fehlordnung sind die H-Atome nicht direkt lokalisierbar, d.h. sie fehlen bei dieser Struktur. Eine Splitatom-Behandlung der anisotropen C-Atome wurde nicht durchgeführt.

## 2.2. Kristallstruktur von 6

Abb. 2 zeigt die Struktur von 6 im Kristall; Atomkoordinaten für 6 sind in Tabelle 2 aufgelistet, und ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel für 6 sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Für den Achtring 6 konnten alle 52 H-Atome voraussetzungsfrei lokalisiert und frei verfeinert werden. Der Ring besitzt eine Sattelkonformation mit den Si-Atomen etwa in einer Ebene und den N-Atomen abwechselnd darüber und darunter. Die mittlere Abweichung von der Ausgleichsebene durch alle acht Ringatome beträgt 6 pm für die Si- und 50 pm für die N-Atome. Das Ringskelett allein besitzt in etwa die Punktgruppe 42m ( $D_{2d}$ ); bei Berücksichtigung auch der gegenüberliegend paarweise unterschiedlichen Substitution an den Si-Atomen liegt in etwa die Untergruppe 222 ( $D_2$ ) vor. Kristallographisch befindet sich das Molekül jedoch in allgemeiner Lage. Die bisher bekannten und kristallographisch untersuchten Cyclotetrasilazane besitzen Wannenkonformation [(Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>SiNH]<sub>4</sub> [9], [(Me, HC)<sub>2</sub>SiNH]<sub>4</sub> [13] und (Me<sub>2</sub>SiNH)<sub>4</sub> [14]. (Me<sub>2</sub>SiNH)<sub>4</sub> kristallisiert auch in Sesselkonformation. Mit zunehmender Größe der Alkylgruppen nimmt hier die Ringplanarität zu. Beim Octa-*tert*-butylcyclotetrasilazan (mittlere Abweichung der Ringatome aus der Ringebene 26 pm) können die Substituenten als axial- und

äquatorialständig unterschieden werden [9]. Aufgrund dieser Befunde wurde eine Sattelkonformation für 6 nicht erwartet, zudem auch die isoelektronischen und isostrukturellen achtgliedrigen Ringe [(Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si–O–SiMe<sub>2</sub>–O]<sub>2</sub> und [(Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si–O–SiMe<sub>2</sub>–NH]<sub>2</sub> planar sind und auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegen [13]. Erstmals in einem Cyclotetrasilazan konnten die N-gebundenen Wasserstoffatome lokalisiert werden. Es zeigt sich, daß die Geometrie der N-Atome in 6 mit Winkelsummen an diesen Atomen von 357.4 bis 359.0° weitgehend planar ist, wobei die NSi<sub>2</sub>-Winkel 139.8 bis 142.8° betragen. Die Si–N-Bindungsabstände werden mit 171.6–172.9 pm im erwarteten Bereich gefunden. Die Si–C-Abstände der *tert*-butylgebundenen Si-Atome sind im Vergleich zu denen der methylgebundenen Si-Atome um ca. 5 pm gestreckt.

## 2.3. Kristallstruktur von 11

Beim Vergleich organisch (I) und anorganisch (II) substituierter Cyclodisilazane treten strukturell folgende Unterschiede auf.

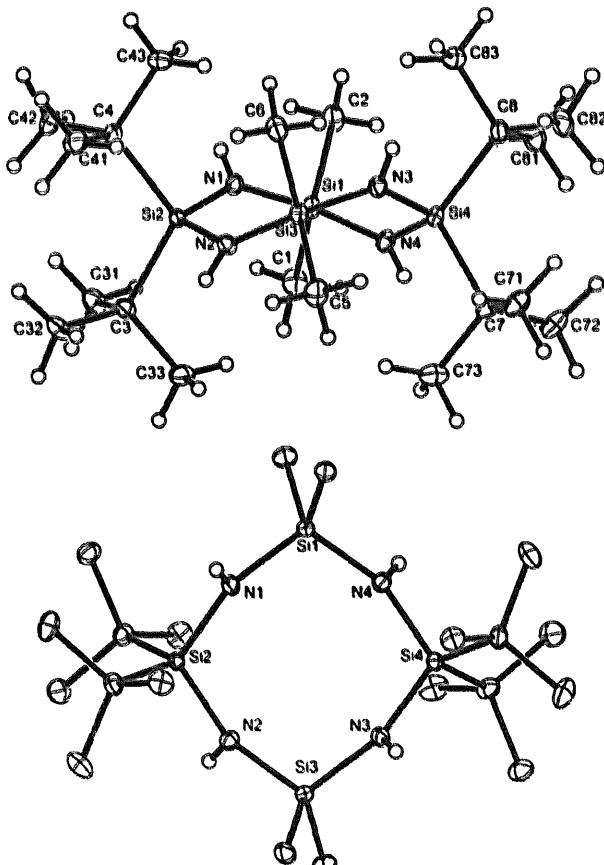


Abb. 2. Struktur des Moleküls von 6 im Kristall, oben: Seitenansicht des Achtrings, alle Atome; unten: Ansicht auf den Ring ohne die H-Atome.

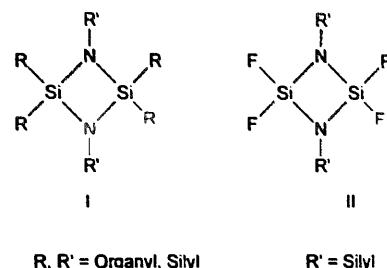
Tabelle 2  
Atomparameter für 6

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	0.01 <i>U</i> <sub>eq</sub>
Si1	0.67090(5)	0.79541(4)	0.40794(3)	2.01(1)
Si2	0.66109(5)	0.92038(4)	0.22319(3)	1.70(1)
Si3	0.31796(5)	0.72967(4)	0.10906(3)	2.00(1)
Si4	0.33726(5)	0.58999(4)	0.28571(3)	1.89(1)
N1	0.6730(2)	0.9044(1)	0.3403(1)	2.21(3)
N2	0.5055(2)	0.8040(1)	0.1321(1)	2.17(3)
N3	0.2831(2)	0.6761(1)	0.2069(1)	2.24(3)
N4	0.5272(2)	0.6496(1)	0.3461(1)	2.30(3)
C1	0.8436(2)	0.7553(2)	0.4383(2)	3.59(4)
C2	0.6631(2)	0.8814(2)	0.5289(1)	3.05(4)
C3	0.8243(2)	0.8948(2)	0.1859(1)	2.39(3)
C31	0.9720(2)	0.9652(2)	0.2720(2)	3.26(4)
C32	0.8404(2)	0.9419(2)	0.0952(2)	3.23(4)
C33	0.7991(2)	0.7491(2)	0.1595(2)	3.36(4)
C4	0.6520(2)	1.0897(2)	0.2325(1)	2.33(3)
C41	0.5899(3)	1.1045(2)	0.1291(2)	3.55(4)
C42	0.8027(3)	1.1982(2)	0.2874(2)	3.75(5)
C43	0.5451(2)	1.1103(2)	0.2890(2)	3.15(4)
C5	0.2514(2)	0.6004(2)	-0.0112(1)	3.42(4)
C6	0.2055(2)	0.8354(2)	0.0901(2)	3.06(4)
C7	0.2947(2)	0.4145(2)	0.2143(1)	2.78(4)
C71	0.1403(2)	0.3578(2)	0.1342(2)	3.59(4)
C72	0.2994(3)	0.3252(2)	0.2814(2)	3.99(5)
C73	0.4108(3)	0.4110(2)	0.1618(2)	4.00(5)
C8	0.2326(2)	0.6075(2)	0.3791(1)	2.63(3)
C81	0.3076(3)	0.5780(2)	0.4738(2)	3.87(5)
C82	0.0684(3)	0.5201(2)	0.3377(2)	4.31(5)
C83	0.2378(2)	0.7478(2)	0.4097(2)	3.22(4)

Zu *U*<sub>eq</sub> siehe Tabelle 1.

Tabelle 3  
Ausgewählte Bindungsängen (pm), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) von 6

Si1–N1	171.6(2)	Si2–N1	172.7(2)
Si1–N4	172.4(2)	Si2–N2	172.9(2)
Si3–N2	172.0(2)	Si4–N3	172.3(2)
Si3–N3	172.5(2)	Si4–N4	172.9(2)
Si1–C1	186.5(2)	Si2–C3	191.1(2)
Si1–C2	186.8(2)	Si2–C4	191.5(2)
Si3–C5	186.9(2)	Si4–C7	191.4(2)
Si3–C6	186.5(2)	Si4–C8	192.0(2)
N1–H1	71.0(3)	N2–H2	79.0(2)
N3–H3	77.0(3)	N4–H4	76.0(3)
N1–Si1–N4	111.7(1)	N1–Si2–N2	112.7(1)
N2–Si3–N3	111.7(1)	N3–Si4–N4	112.7(1)
Si1–N1–Si2	142.8(1)	Si2–N2–Si3	140.4(1)
Si3–N3–Si4	142.0(1)	Si1–N4–Si4	139.8(1)
C1–Si1–C2	105.9(1)	C3–Si2–C4	114.6(1)
C5–Si3–C6	106.0(1)	C7–Si4–C8	114.0(1)
Si1–N1–H1	106.0(2)	Si2–N2–H2	107.0(2)
Si2–N1–H1	110.0(2)	Si3–N2–H2	110.0(2)
Si3–N3–H3	107.0(2)	Si1–N4–H4	110.0(2)
Si4–N3–H3	110.0(2)	Si4–N4–H4	109.0(2)
N4–Si1–N1–Si2	-46.5(2)	Si1–N1–Si2–N2	52.6(2)
N1–Si2–N2–Si3	44.5(2)	Si2–N2–Si3–N3	-48.9(2)
N2–Si3–N3–Si4	-48.7(2)	Si3–N3–Si4–N4	53.9(2)
N3–Si4–N4–Si1	44.9(2)	Si4–N4–Si1–N1	-50.5(2)



Die Si–N-Ringbindungen in I sind länger als die entsprechenden exocyclischen Bindungen. In II sind die Si–N-Ringbindungen kürzer als die exocyclischen. Die Si–N–Si-Ringwinkel in I sind größer als 90° und die N–Si–N-Winkel entsprechend kleiner. In II sind bei ebenfalls planarem Ringgerüst die Si–N–Si-Ringwinkel kleiner als 90° und die N–Si–N-Ringwinkel größer. Gemeinsam ist beiden Ringtypen der sp<sup>2</sup>-hybridisierte Stickstoff. Mit 11 wurde erstmals ein exocyclisch SiF<sub>2</sub>-substituiertes Cyclodisilazan strukturanalytisch untersucht (Abb. 3, Tabelle 4 und Tabelle 5).

Der sterischen Behinderung der stickstoffgebundenen Silylgruppen mit den am Ringsilicium gebundenen Organylgruppen wird durch eine Winkelaufweitung am Stickstoff (Si1–N1–Si2 = 92.11°, Si1–N2–Si2 = 92.13°) entgegengewirkt. Aufgrund des elektronenziehenden Effektes der Fluoratome sind die exocyclischen Si–N-Bindungsabstände im Mittel um 8 pm kürzer als die endocyclischen Si–N-Abstände. Die Winkelsumme am N2-Atom beträgt 355.15°, eines der seltenen Beispiele von nicht planaren NSi<sub>3</sub>-Einheiten [15]. Verantwortlich für die pyramidale Umgebung des N2-Atoms ist die sterische Behinderung der Methylgruppe C52

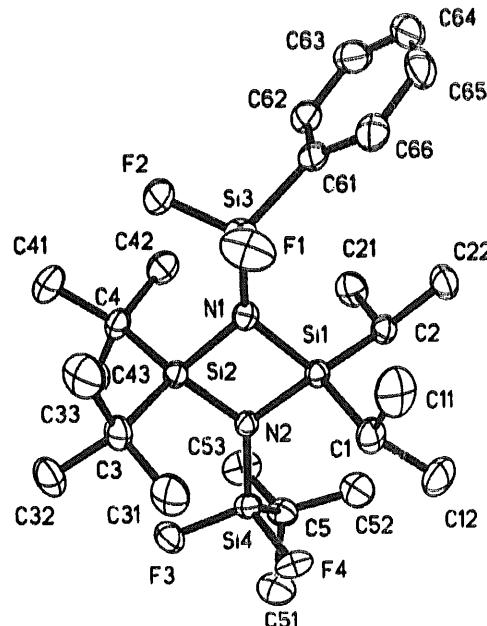


Fig. 3. Struktur des Moleküls von 11 im Kristall.

Tabelle 4  
Atomparameter für 11

Atom	x	y	z	0.01U <sub>eq</sub>
Si1	0.70166(4)	0.08098(4)	0.34540(3)	2.10(2)
Si2	0.84731(4)	0.07018(4)	0.36502(3)	2.17(2)
Si3	0.76166(5)	0.03088(5)	0.46996(3)	3.00(2)
Si4	0.79000(4)	0.13020(4)	0.24328(3)	2.37(2)
F1	0.7539(1)	0.1235(1)	0.5060(1)	5.26(5)
F2	0.8407(1)	-0.0152(1)	0.4946(1)	4.62(5)
F3	0.8780(1)	0.1554(1)	0.2410(1)	3.59(4)
F4	0.7463(1)	0.2293(1)	0.2381(1)	3.59(4)
N1	0.7671(1)	0.0560(1)	0.4033(1)	2.25(5)
N2	0.7806(1)	0.0839(1)	0.3059(1)	2.02(5)
C1	0.6544(2)	0.2007(2)	0.3487(1)	3.22(7)
C2	0.6264(2)	-0.0091(2)	0.3226(1)	2.57(6)
C3	0.9041(2)	0.1823(2)	0.3868(1)	3.09(7)
C4	0.9095(2)	-0.0403(2)	0.3619(1)	2.96(7)
C5	0.7571(2)	0.0637(2)	0.1793(1)	3.06(7)
C11	0.6283(2)	0.2240(2)	0.4055(1)	5.01(9)
C12	0.5894(2)	0.2178(2)	0.3027(1)	4.54(8)
C21	0.6550(2)	-0.1093(2)	0.3114(1)	3.76(7)
C22	0.5590(2)	-0.0145(2)	0.3582(1)	3.54(7)
C31	0.8558(2)	0.2718(2)	0.3733(1)	4.28(8)
C32	0.9797(2)	0.1930(2)	0.3602(1)	4.36(8)
C33	0.9248(2)	0.1813(2)	0.4499(1)	5.13(9)
C41	0.9725(2)	-0.0499(2)	0.4104(1)	4.62(8)
C42	0.8591(2)	-0.1298(2)	0.3607(1)	3.83(7)
C43	0.9475(2)	-0.0380(2)	0.3079(1)	4.20(8)
C51	0.7733(2)	0.1271(2)	0.1304(1)	4.43(8)
C52	0.6710(2)	0.0434(2)	0.1756(1)	4.26(8)
C53	0.7997(2)	-0.0309(1)	0.1758(1)	4.58(8)
C61	0.6843(1)	-0.0493(1)	0.4869(1)	2.83(6)
C62	0.6871(1)	-0.1468(1)	0.4754(1)	3.40(7)
C63	0.6337(2)	-0.2088(2)	0.4932(1)	4.48(8)
C64	0.5768(2)	=0.1750(2)	0.5224(1)	4.81(9)
C65	0.5718(2)	-0.0800(3)	0.5332(1)	4.85(9)
C66	0.6253(2)	-0.0168(2)	0.5157(1)	3.75(7)

Zu U<sub>eq</sub> siehe Tabelle 1.

und C21 (399 pm) sowie C52 und C12 = 431 pm. Die Winkel zwischen den Linien N1–N2 und N2–Si4 sowie N2–N1 und N1–Si3 betragen 166.4° und 176.4°. Der Winkel zwischen der Ebene der Atome Si1Si2N2 und

Tabelle 5  
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 11

Si1–N1	176.0(2)	Si1–N2	177.1(2)
Si1–C2	187.0(3)	Si1–C1	188.2(2)
Si1–Si2	255.00(11)	Si2–N2	177.0(2)
Si2–N1	178.2(2)	Si2–C4	190.5(3)
Si2–C3	191.0(3)	Si3–F1	158.7(2)
Si3–F2	158.8(2)	Si3–N1	168.1(2)
Si3–C61	184.4(2)	Si4–F4	158.9(2)
Si4–F3	159.0(2)	Si4–N2	168.9(2)
Si4–C5	186.2(3)		
N1–Si1–N2	87.98(9)	N1–Si1–Si2	44.29(6)
N2–Si1–Si2	43.93(7)	N2–Si2–N1	87.30(9)
N2–Si2–Si1	43.94(6)	N1–Si2–Si1	43.60(7)
Si3–N1–Si1	136.27(12)	Si3–N1–Si2	131.60(13)
Si1–N1–Si2	92.11(9)	Si4–N2–Si2	131.50(12)
Si4–N2–Si1	131.52(13)	Si2–N2–Si1	92.13(9)

der Linie N2–Si4 beträgt 162.8° und der zwischen der Ebene Si1Si2N1 und der Linie N1–Si3 beträgt 177.1°. Die jeweiligen Knickwinkel führen zur cis-Stellung der exocyclischen Silylgruppen.

### 3. Experimenteller teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. MS: CH-5-Spektrometer, Varian. NMR-Spektren: 30%ige Lösungen in CDCl<sub>3</sub>; TMS, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> int., MeNO<sub>2</sub> ext.; <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: 250 MHz Spektrometer, <sup>15</sup>N-NMR-Spektren: 400 MHz Spektrometer. C, H, N-Elementaranalysen bestätigen die Reinheit der Substanzen.

#### 3.1. 1-Amino-1,1-di-tert-butyl-3-fluor-3,3-dimethyl-1,3-disilazan (1) und 1-Amino-1,1-di-tert-butyl-3-fluor-3,3-diisopropyl-1,3-disilazan (2)

0.1 mol (17.4 g) Diaminodi-tert-butylsilan in 100 ml n-Hexan und 50 ml THF werden bei Raumtemp. mit 0.1 mol n-BuLi (23%ig in n-Hexan) lithiiert und zur vollständigen Butanabspaltung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Bei -10°C werden 0.1 mol (9.6 g) Difluor-dimethylsilan (1) eingeleitet bzw. bei 0°C 0.1 mol (16.8 g) Difluordiisopropylsilan zugetropft (2). Man läßt 3 h bei der jeweiligen Temperatur röhren und erhitzt anschließend 1 h unter Rückfluß. Das Produkt wird vom LiF abgetrennt und bei 0.01 mbar fraktioniert. Ausbeute 62% (1) bzw. 74% (2).

1: C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>FN<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, (250.51), Sdp. 35 °C/0.01 mbar, MS (EI): m/z(%) = 193(100) [M - CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 235(15) [M - Me]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.23 (d, <sup>1</sup>J(H,F) = 6.1 Hz, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.6 (2H, NH<sub>2</sub>), 0.8 (1H, NH), 0.98 (18H, CMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 0.26 (d, <sup>2</sup>J(C,F) = 20.5 Hz, SiMe<sub>2</sub>), 19.99 (d, <sup>4</sup>J(C,F) = 0.7 Hz, CC<sub>3</sub>), 27.78 (CC<sub>3</sub>); <sup>15</sup>N-NMR: δ = -376.4 (NH<sub>2</sub>), -349.9 (d, <sup>2</sup>J(N,F) = 5.4 Hz, NH); <sup>19</sup>F-NMR: δ = 31.25 (sept., <sup>3</sup>J(F,H) = 6.1 Hz); <sup>29</sup>Si-NMR: δ = -3.12 (SiCC<sub>3</sub>), 5.77 (d, <sup>1</sup>J(Si,F) = 275.9 Hz, SiF).

2: C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>FN<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, (306.61), Sdp. 60 °C/0.01 mbar, MS (EI): m/z(%) = 249(71) [M - CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 263(8) [M - CHMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.00 (18H, CMe<sub>3</sub>), 1.05 (m, breit, 14H, CHMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 13.34 (d, <sup>2</sup>J(C,F) = 17.3 Hz, CC<sub>2</sub>), 17.31 (d, <sup>3</sup>J(C,F) = 1.8 Hz, CC<sub>2</sub>), 17.55 (d, <sup>3</sup>J(C,F) = 1.0 Hz, CC<sub>3</sub>), 20.30 (d, <sup>4</sup>J(C,F) = 0.7 Hz, CC<sub>3</sub>), 28.03 (CC<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR: δ = 9.30; <sup>29</sup>Si-NMR: δ = -2.59 (SiCC<sub>3</sub>), 3.99 (d, <sup>1</sup>J(Si,F) = 294.6 Hz, SiF).

#### 3.2. 3,3-Di-tert-butyl-1,5-difluor-1,1,5,5-tetramethyl-1,3,5-trisilazan (3)

0.1 mol (17.4 g) Diaminodi-tert-butylsilan in 100 ml n-Hexan und 50 ml THF werden bei Raumtemp. mit

0.2 mol (23%ig in *n*-Hexan) doppelt metalliert. Zur vollständigen Butenabspaltung wird die Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Bei –10°C werden dann 0.2 mol (19.2 g) Difluordimethylsilan eingeleitet. Man läßt über Nacht auftauen und erhitzt noch 2 h unter Rückfluß. Das Produkt wird vom LiF abgetrennt und durch fraktionierte Destillation bei 0.01 mbar gereinigt. Ausbeute: 34%.

$C_{12}H_{32}F_2N_2Si_3$  (326.65). Sdp. 48 °C/0.01 mbar. MS (EI):  $m/z$ (%) = 269(100) [M – CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 311(4) [M – Me]<sup>+</sup>; NMR (CDCl<sub>3</sub>–TMS): <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.26 (d, <sup>3</sup>J(H,F) = 6.1 Hz, 12H, SiMe<sub>3</sub>), 1.02 (18H, CMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 0.45 (d, <sup>2</sup>J(C,F) = 20.0 Hz, SiMe<sub>2</sub>), 20.72 (t, <sup>4</sup>J(C,F) = 0.5 Hz, CC<sub>3</sub>), 28.15 (t, <sup>5</sup>J(C,F) = 0.6 Hz, CC<sub>3</sub>); <sup>15</sup>N-NMR:  $\delta$  = –348.9 (d, <sup>2</sup>J(N,F) = 6.1 Hz); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = 32.05 (sept., <sup>3</sup>J(F,H) = 6.1 Hz); <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = 5.67 (d, <sup>2</sup>J(Si,F) = 271.5 Hz, SiF), 7.4 (t, <sup>3</sup>J(Si,F) = 2.2 Hz, SiCC<sub>3</sub>).

### 3.3. 2,2-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethylcyclodisilazan (4) und 2,2,6,6-Tetra-*tert*-butyl-4,4,8,8-tetramethylcycotetrasilazan (6)

0.15 mol (26.2 g) Diaminodi-*tert*-butylsilan in 150 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemp. mit 0.3 mol *n*-BuLi (23% in *n*-Hexan) doppelt metalliert. Die Lösung wird zur vollständigen Butanabspaltung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Bei –10°C werden 0.15 mol (14.4 g) Difluordimethylsilan eingeleitet. Die Produkte werden vom LiF abgetrennt und bei 0.05 mbar fraktioniert. Das Cycotetrasilazan wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 31% (4) und 45% (6).

4:  $C_{10}H_{26}N_2Si_2$  (230.50). Sdp. 48 °C/0.05 mbar. MS (EI):  $m/z$ (%) = 173(100) [M – CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 230(6) M<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.25 (6H, SiMe<sub>2</sub>), 1.03 (18H, CMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 4.11 (SiMe<sub>2</sub>), 21.59 (CC<sub>3</sub>), 27.82 (CC<sub>3</sub>); <sup>15</sup>N-NMR:  $\delta$  = –363.33 (dd, <sup>1</sup>J(N,H) = 81.8 Hz, <sup>1</sup>J(N,H) = 6.3 Hz); <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = 7.34 (SiCC<sub>3</sub>), 9.25 (SiMe<sub>2</sub>).

6:  $C_{20}H_{52}N_4Si_4$  (461.00). Sdp. 155 °C/0.05 mbar. Schmp. 116 °C. MS (EI):  $m/z$ (%) = 403(100) [M – CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; NMR (CDCl<sub>3</sub>–TMS): <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.16 (12H, SiMe<sub>3</sub>), 0.99 (36H, CMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 5.61 (SiMe<sub>3</sub>), 20.55 (CC<sub>3</sub>), 29.07 (CC<sub>3</sub>); <sup>15</sup>N-NMR:  $\delta$  = –355.23 (d, <sup>1</sup>J(N,H) = 63.1 Hz); <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = –9.73 (SiCC<sub>3</sub>), –5.92 (SiMe<sub>2</sub>).

### 3.4. 2,2-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1-(fluordimethylsilyl)cyclodisilazan (7)

0.1 mol (23.1 g) in 150 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur mit 0.1 mol *n*-BuLi (23% in *n*-Hexan) lithiiert. Zur vollständigen Butenabspaltung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden bei –10°C

0.1 mol (9.6 g) Difluordimethylsilan eingeleitet. Das Produkt wird vom LiF abgetrennt und bei 0.01 mbar durch fraktionierte Destillation gereinigt. Ausbeute 70%.

$C_{12}H_{31}FN_2Si_3$  (306.64). Sdp. 48 °C/0.01 mbar. MS (EI):  $m/z$ (%) = 249(100) [M – CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 291(4) [M – Me]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.19 (d, <sup>3</sup>J(H,F) = 6.2 Hz, 6H, FSiMe<sub>2</sub>), 0.31 (6H, N<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>), 1.06 (18H, CMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 1.11 (d, <sup>2</sup>J(C,F) = 20.1 Hz, FSiMe<sub>2</sub>), 4.35 (N<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>), 22.07 (CC<sub>3</sub>), 27.82 (d, <sup>5</sup>J(C,F) = 0.8 Hz, CC<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = 29.61 (sept., <sup>3</sup>J(F,H) = 6.2 Hz); <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = –1.65 (N<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>), –0.25 (d, <sup>1</sup>J(Si,F) = 278.1 Hz, SiF), 9.04 (SiCC<sub>3</sub>).

### 3.5. 2,2-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3-bis(fluordimethylsilyl)cyclodisilazan (8)

0.07 mol (21.4 g) in 250 ml *n*-Hexan werden bei 0 °C mit 0.07 mol *n*-BuLi (23% in *n*-Hexan) lithiiert. Man läßt 3 h bei 0 °C röhren, kühlte dann auf –10°C und leitet 0.07 mol (6.8 g) Difluordimethylsilan ein. Nach Röhren über Nacht, wird das Produkt vom LiF abgetrennt und bei 0.05 mbar durch fraktionierte Destillation gereinigt. Ausbeute: 71%.

$C_{14}H_{36}F_2N_2Si_4$  (382.79). Sdp. 119 °C/0.05 mbar. MS (EI):  $m/z$ (%) = 325(74) [M – CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 367(6) [M – Me]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.21 (d, <sup>3</sup>J(H,F) = 6.4 Hz, 12H, FSiMe<sub>2</sub>), 0.37 (6H, N<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>), 1.07 (18H, CMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 1.51 (d, <sup>2</sup>J(C,F) = 19.5 Hz, FSiMe<sub>2</sub>), 4.60 (N<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>), 22.45 (CC<sub>3</sub>), 27.88 (d, <sup>5</sup>J(C,F) = 1.0 Hz, CC<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = 29.15 (sept., <sup>3</sup>J(F,H) = 6.4 Hz); <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = 0.70 (d, sept., <sup>1</sup>J(Si,F) = 270.3 Hz, <sup>2</sup>J(Si,H) = 7.0 Hz, SiF), 7.73 (t, sept., <sup>2</sup>J(Si,H) = 6.9 Hz, <sup>1</sup>J(Si,F) = 3.0 Hz, N<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>), 9.18 (m, <sup>1</sup>J(Si,H) = 6.1 Hz, SiCC<sub>3</sub>).

### 3.6. 2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasilazan (9)

0.1 mol (13.4 g) Diamino-*tert*-butylmethyldisilan in 200 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur mit 0.2 mol *n*-BuLi (23%ig in *n*-Hexan) doppelt metalliert und zur vollständigen Butanabspaltung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Bei 0 °C werden 0.1 mol (17.1 g) *tert*-Butyl-dichlormethyldisilan in 200 ml *n*-Hexan zugetropft. Man läßt 3 h bei 0 °C röhren und erhitzt anschließend 1 h unter Rückfluß. Das Produkt wird vom LiCl abgetrennt und durch fraktionierte Destillation bei 0.4 mbar gereinigt. Ausbeute: 69%.

$C_{20}H_{52}N_4Si_4$  (461.00). Sdp. 206 °C/0.4 mbar. Schmp. 143 °C. MS (EI):  $m/z$ (%) = 403(100) [M – CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 445(4) [M – Me]<sup>+</sup>; NMR (CDCl<sub>3</sub>–TMS): <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.04 (12H, SiMe), 0.87 (36H, CMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = –0.93 (SiMe), 18.62 (CC<sub>3</sub>), 26.41 (CC<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  = –3.55.

**Tabelle 6**  
Kristallographische Daten<sup>a</sup> und Strukturbestimmung der Verbindungen 4, 6 und 11

	4	6	11
Summenformel	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{26}$	$\text{Si}_4\text{N}_4\text{C}_{20}\text{H}_{52}$	$\text{Si}_4\text{N}_2\text{F}_4\text{C}_{24}\text{H}_{46}$
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	230.51	461.02	550.99
Schmelzpunkt (°C)	ca. 5	116	98
Meßtemperatur (°C)	-120	-120	20
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe; Z	$P2_1/m$ ; 2	$P\bar{1}$ ; 2	$C2/c$
Gitterkonstanten			
<i>a</i> (pm)	887.0(5)	992.7(3)	1752.2(2)
<i>b</i> (pm)	980.2(3)	1126.4(4)	1407.3(2)
<i>c</i> (pm)	957.3(3)	1455.6(5)	2446.6(6)
$\alpha$ (°)		101.26(3)	
$\beta$ (°)		104.54(3)	96.19(1)
$\gamma$ (°)		106.70(2)	
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	0.7447(5)	1.4449(8)	5.998(2)
Dichte (ber.) (mg mm <sup>-3</sup> )	1.028	1.060	1.220
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (mm <sup>-1</sup> )	0.212	0.219	0.239
$2\theta_{\max}$ (°)	58	60	45
Unabh. Refl. (beob <sup>b</sup> ; alle)	1581; 2093	6500; 8100	2825; 3198
Reflexe für Verfeinerung	2092	8091	3195
Variierte Parameter	76	461	320
$R(F)$ (beob.); $wR(F^2)$	0.0747; 0.2465	0.0355; 0.1211	0.0298; 0.0829
Gewichtung <sup>c</sup> ; <i>m</i> ; <i>n</i>	0.1513; 0.73	0.0534; 0.84	0.04; 6.76
$\Delta p$ (min.; max.) (e nm <sup>-3</sup> )	-629; 968	-366; 417	-186; 240

<sup>a</sup> Verwendete Programme: Strukturlösung, SHELXS-86 [16]; Strukturverfeinerung, SHELXL-93 [17]; Strukturdarstellung, SHELXTL PLUS [18].

<sup>b</sup>  $|F_o| > 4\sigma F$ . <sup>c</sup>  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP]^{-1}$ ;  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .

### 3.7. Röntgenstrukturanalysen von 4, 6 und 11<sup>2</sup>

Die Angaben zur Kristallographie, Diffraktometrie und Verfeinerung sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die Datensammlungen für 4 und 6 wurden auf einem Siemens/Syntex P2<sub>1</sub>/P3-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator) mit modifizierter Kaltgasanlage durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit direkten Methoden lokalisiert. Die Wasserstoffatome des Achtrings konnten durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und frei verfeinert werden. Bei dem Vierring ist aufgrund der großen Auslenkungsparameter eine voraussetzungsfreie Lokalisierung der Wasserstoffatome nicht möglich.

Die Intensitätsmessungen für 11 wurden auf einem Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer vorgenommen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und nach dem kleinsten Quadratverfahren verfeinert.

#### 3.7.1. Kristallpräparation

4: Die flüssige Substanz wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in eine Quarzglaskapillare (Ø 0.3 mm) abgefüllt. Die Kristallzucht erfolgte durch Miniatur-Zonenschmelzen mittels fokussierter Wärmestrahlung direkt auf dem Tieftemperatur-Diffraktometer [19].

6: Die Präparation erfolgte unter Verwendung eines perfluorierten Polyethers (RS3000, Riedel de Haen) nach der Öltropfenmethode [20].

11: Kristalle von 11 wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in Siliconöl bearbeitet. Ein geeigneter Kristall wurde ausgesucht und in einer Kapillare des Durchmessers 0.5 mm montiert. Die Kapillare wurde durch Abschmelzen versiegelt.

#### Dank

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

#### Literaturverzeichnis

- [1] S.D. Brewer und C.P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3888.
- [2] W. Fink, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 760.

<sup>2</sup> Verwendete Programme: Strukturlösung, SHELXS-86 [16]; Strukturverfeinerung, SHELXL-93 [17]; Strukturdarstellung, SHELXTL PLUS [18]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76334 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 4: 380106, 6: 380107, 11: 380108, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [3] J. Haiduc und D.B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Academic Press, London, 1987, S. 221.
- [4] L.H. Sommer und L.J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 1030.
- [5] K. Lienhard und E.G. Rochow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **331** (1964) 316.
- [6] B. Tecklenburg, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und D. Schmidt-Bäse, *Z. Naturforsch. Teil B:*, **47** (1992) 855.
- [7] T. Müller, Y. Apeloig, I. Hemme, U. Klingebiel und M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.*, **494** (1995) 133.
- [8] U. Klingebiel und N. Vater, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 857; *Chem. Ber.*, **116** (1983) 3277.
- [9] T. Kottke, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, U. Pieper, S. Walter und D. Stalke, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 1941.
- [10] S. Dielkus, D. Großkopf, R. Herbst-Irmer und U. Klingebiel, *Z. Naturforsch. Teil B:*, **50** (1995) 844.
- [11] D. Großkopf und U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **691** (1993) 1857.
- [12] F.H. Allen, S. Bellard, M.D. Brice, B.A. Cartwright, A. Double-day, H. Higgs, T. Hummelink, B.C. Hummelink-Peters, O. Kennard, W.D.S. Motherwell, J.R. Rodgers und D.G. Watson, *Acta Crystallogr. Sect. B:*, **35** (1979) 2331.
- [13] E. Egert, M. Haase, U. Klingebiel, C. Lensch, D. Schmidt-Bäse und G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) 19.
- [14] G.S. Smith und L.E. Alexander, *Acta Crystallogr.*, **16** (1963) 1015.
- [15] I. Heimme, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, **493** (1995) 223.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Acta Crystallogr. Sect. A:*, **46** (1990) 467.
- [17] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, 1993.
- [18] SHELXTL PLUS, Version 4.21/V, 1990 (Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA).
- [19] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese und W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.*, **18** (1985) 316.
- [20] T. Kottke und D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, **26** (1993) 615.