

This article was downloaded by:
On: 28 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

GEZIELTE DARSTELLUNG VON AMINFUNKTIONALISIERTEN CYCLOTRISILOXANEN DURCH SALZELIMINIERUNGSREAKTIONEN

M. Veith Und^a; A. Rammo^a

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Germany

To cite this Article Und, M. Veith and Rammo, A.(1997) 'GEZIELTE DARSTELLUNG VON AMINFUNKTIONALISIERTEN CYCLOTRISILOXANEN DURCH SALZELIMINIERUNGSREAKTIONEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 123: 1, 75 – 87

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509708044199

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708044199>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

GEZIELTE DARSTELLUNG VON AMINFUNKTIONALISIERTEN CYCLOTRILOXANEN DURCH SALZELIMINIERUNGSREAKTIONEN*

M. VEITH und A. RAMMO

*Institut für Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes, D-66123 Saarbrücken,
Germany*

(Received 1 October, 1996; In final form 13 November, 1996)

The synthesis of **amino functionalized cyclotrisiloxanes 4a and 4b** can be achieved by novel routes. Controlled hydrolysis of the dichloroaminosilanes **1a**, **1b** in the presence of triethylamine leads to the novel bis(amino)chlorosilanols **2a**, **2b**. They are colourless solids which sublime without decomposition despite the fact that they combine a Cl and OH function at the silicon atom. In the crystalline phase the compounds form tetramers by oxygen hydrogen bridges as found from X-ray diffraction on single crystals of **2b**. On treatment of **2a** and **2b** with BuLi the lithium salts **3a** and **3b** are formed, which crystallize as tetramers in a cubane like oxygen/lithium cage, in which the lithium atoms are coordinated by three oxygen and one chlorine atom (X-ray structure analysis on **3a** (Li-O 1.923(6) - 1.993(6) Å, Li-Cl 2.626(6) Å). The lithium compounds **3a** and **3b** show an exceptional thermal stability. They can be recrystallized in hot non-polar solvents without elimination of LiCl. Boiling **3a** and **3b** in THF for 50 hours nevertheless leads to the elimination of LiCl and the formation of the amino functionalized cyclotrisiloxanes **4a** and **4b** as colourless, sublimable compounds. These compounds have been characterized by single X-ray diffraction techniques: they have a planar Si_3O_3 ring in common with three spirocyclic silicon atoms.

Die Synthese von **amino-funktionalisierten Cyclotrisiloxanen 4a und 4b** über einen neuen Syntheseweg wird beschrieben. So führt zunächst die kontrollierte Hydrolyse der Dichlorocyclodisilazane **1a**, **1b** in Gegenwart von Triethylamin zu neuen Bis(amino)chlorosilanolen **2a** und **2b**. **2a** und **2b** stellen farblose Feststoffe dar, die ohne Zersetzung sublimieren, obwohl sie am Siliciumatom eine Cl und OH Funktion beinhalten. Im kristallinen Zustand liegen die Verbindungen durch Ausbildung von Sauerstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Brücken als Tetramere vor, wie durch eine Röntgenstrukturanalyse an **2b** gezeigt werden kann. Mit n-Butyllithium reagieren **2a** und **2b** zu den Lithiumverbindungen **3a** und **3b**, die als Tetramere mit einem Sauerstoff/Lithium-Cubangitter im Innern kristallisieren, in welchem das Lithiumatom durch drei Sauerstoffatome und ein Chloratom koordiniert ist (Röntgenstrukturanalyse von **3a**, Li-O 1.923(6) - 1.993(6) Å, Li-Cl 2.626(6) Å). Die Lithiumverbindungen **3a** und **3b** zeigen eine außerordentliche thermische Stabilität. Sie können aus siedenden unpolaren Lösemitteln ohne LiCl-Eliminierung umkristallisiert werden. Erst 50 h Kochen unter Rückfluß in Tetrahydrofuran führt zur LiCl-Abspaltung und zur Bildung der aminfunktionalisierten Cyclotrisiloxanen **4a** und **4b**, die farblose, sublimierbare Verbindungen darstellen. Die Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zeigt einen planaren Si_3O_3 -Ring mit drei spirocyclischen Siliciumatomen.

Keywords: cyclosiloxanes, functionalized cyclotrisiloxanes, bis(amino)chlorohydroxosilanes, bis(amino)chlorolithiumsilanolates

* Dedicated to Prof. R. Wolf

EINLEITUNG

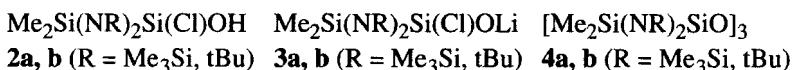
Die Darstellung von definierten, unterschiedlich am Silicium substituierten Siloxanen $R'(R_2SiO)_nSiR_3$ und Cyclosiloxanen $(R_2SiO)_n$ bestimmter Ringgröße durch einfache Hydrolyse von Chlorsilanen stellt bis heute eine unbefriedigende Synthesemethode dar. Sie führt in unspezifischer Weise zu zahlreichen ketten- und ringförmigen Si-O-Verbindungen^{1,2}. Die Abtrennung und Isolierung der einzelnen Spezies erweist sich oft als sehr schwierig bzw. ist in vielen Fällen nicht möglich. Deshalb sind auch die Ausbeuten meist sehr niedrig.

Anfang der achtziger Jahre publizierte Klingebiel et al. in mehreren Veröffentlichungen die gezielte Darstellung von linearen und cyclischen Organosiloxanen³⁻¹⁰. Es war ihm gelungen, die bis dahin nur als Zwischenstufe bei der Hydrolyse von Chlorsilanen angenommenen, aber nicht nachgewiesenen Organochlorsilanole über gezielte Reaktionen darzustellen und röntgenographisch zu sichern^{6,11,12}. Darüber hinaus gelang es ihm auch die entsprechenden Silanolate zu synthetisieren. Damit konnte man nun diese Bausteine definiert einsetzen und gezielt acyclische als auch cyclische Siloxane aufbauen^{3,4,8}.

Ziel unserer Arbeit ist, es zunächst einmal definierte *aminosubstituierte* Siloxane und Cyclosiloxane aufzubauen, die reaktive Si-N-Bindungen aufweisen und sich damit in beliebig substituierte Siloxane umwandeln lassen sollten.

Durch Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff bei 955°C gelang 1991 die Synthese von chlorsubstituierten sechs- und achtgliedrigen Cyclosiloxanen, deren Ausbeute jedoch unter 0,5 % lag¹³.

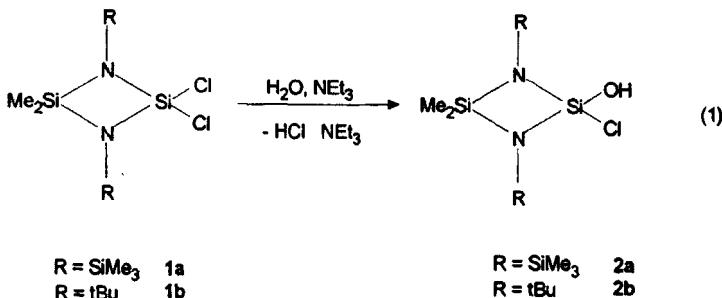
Wir stellen hier stabile Bis(amino)chlorsilanole **2a** und **2b** vor, die sich über die Zwischenstufen der Bis(amino)silanolate **3a** und **3b**, zur Synthese von aminosubstituierten Cyclosiloxanen **4a**, **4b** in hohen Ausbeuten eignen. Aminosubstituierte Halogensilanole konnten bis heute nicht isoliert werden, wurden jedoch von Klingebiel U. in Lösung beschrieben¹¹.



*Darstellung der Bis(amino)chlorsilanole **2a** und **2b***

Die kontrollierte Hydrolyse der Dichlorocyclodisilazane **1a**¹⁴ und **1b**¹⁵ führt zu den Bis(amino)chlorsilanolen **2a** bzw. **2b** (Glg. 1).

Um eine homogene Reaktionsführung zu erzielen und um die eingesetzten kleinen Mengen an Wasser exakt einhalten zu können, wird eine Dioxanlösung mit bekanntem Wassergehalt zum Hydrolysieren verwendet. Zur Gleichgewichtsverlagerung zugunsten der Produkte und zur Unterdrückung einer Spaltung der



Silicium-Stickstoff-Bindung durch den frei werdenden Chlorwasserstoff, wird Triethylamin als Hydrochloridfänger eingesetzt.

Die Hydrolyse verläuft nach obigem Verfahren selektiv, d.h. sie führt nur zur Monosubstitution, was leicht NMR - spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Weitere Produkte werden nicht beobachtet. Aufgrund des unterschiedlichen Chlor- und Hydroxylsubstituenten, ergeben die beiden Methylgruppen der gegenüberliegenden Dimethylsilylgruppe, unabhängig von der Oligomerisierung der Moleküle, zwei unterschiedliche Kernresonanzsignale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum. Im Falle einer Disubstitution (Silandiol) ist NMR-spektroskopisch nur ein Signal zu beobachten (Abb. 1)¹⁶.

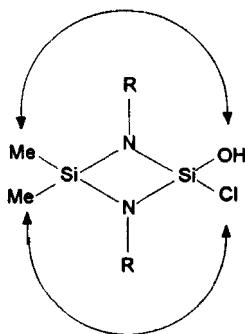


ABB. 1 Der Chlor- und der Hydroxylsubstituent führen zu zwei chemisch unterschiedlichen Umgebungen und damit zu zwei getrennten Signalen für die Methylgruppen

Die Bis(amino)chlorsilanole **2a** und **2b** lassen sich nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter verminderter Druck, bei niedrigen Temperaturen durch Sublimation in Ausbeuten zwischen 55 und 65 % rein isolieren.

Damit ist es erstmals gelungen, ein Chlorsilanol als Zwischenstufe bei einer direkten Hydrolyse von Aminochlorsilanen nachzuweisen und zu isolieren. Klingen et al. erhielten die entsprechenden Diorganylhalogensilanole, wie oben

beschrieben, durch Salzeliminierungsreaktionen bzw. indirekt durch Umsetzen von Silandiolen mit Phosphorhalogeniden¹². Zudem konnten von **2a** und **2b** Kristalle erhalten werden (Hexan, -20°C), wovon ein Einkristall (**2b**) einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden konnte.

Farblose Kristalle von **2b** kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe I-4. Über O-H···O Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen mit einem O···O-Abstand von 2.843 Å¹⁷⁻¹⁹ treten jeweils vier molekulare Einheiten zu einem relativ "locker" gebundenen Tetramer zusammen. Letztere besitzen die kristallographische Punktsymmetrie S₄ und bilden ein van-der-Waals Gitter.

In Abbildung 2 ist als Ausschnitt aus der Kristallstruktur die Teilstruktur des Monomeren von **2b** abgebildet. Tabelle I gibt die ausgewählten Bindungslängen und -winkel wieder.



ABB. 2 Links : Das Molekülgerüst von **2b** als Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Die Kohlenstoffatome sind nicht bezeichnet. Rechts : Die vier über O-H···O Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen Einheiten

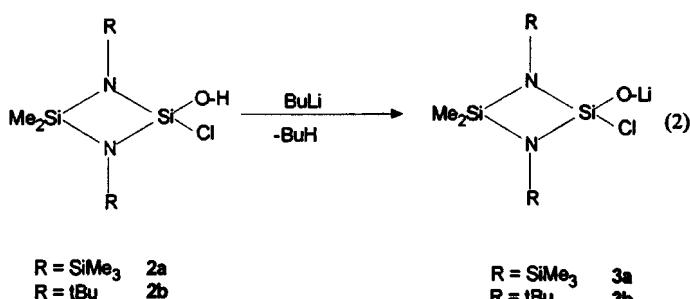
TABELLE I Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **2b**

Si(1)-O	1.620(2)	N(1)-Si(1)-N(2)	89.00(13)
Si(1)-N(1)	1.687(3)	O-Si(1)-Cl	100.01(8)
Si(1)-N(2)	1.696(3)	N(1)-Si(1)-Cl	115.28(10)
Si(1)-Cl	2.0686(10)	N(2)-Si(1)-Cl	114.54(10)
Si(2)-N(2)	1.739(3)	N(2)-Si(2)-N(1)	85.73(12)
Si(2)-N(1)	1.747(3)	N(2)-Si(2)-C(2)	115.4(2)
Si(2)-C(2)	1.856(4)	N(1)-Si(2)-C(2)	115.5(2)
Si(2)-C(1)	1.871(4)	N(2)-Si(2)-C(1)	115.8(2)
N(1)-C(4)	1.488(5)	N(1)-Si(2)-C(1)	115.5(2)
N(2)-C(3)	1.475(5)	C(2)-Si(2)-C(1)	107.9(2)
O-Si(1)-N(1)	119.64(14)	C(4)-N(1)-Si(1)	134.5(3)
O-Si(1)-N(2)	119.51(14)	C(4)-N(1)-Si(2)	132.3(3)
Si(1)-N(1)-Si(2)	92.61(13)	C(3)-N(2)-Si(1)	133.9(2)
Si(1)-N(2)-Si(2)	92.58(13)	C(3)-N(2)-Si(2)	133.2(3)

Das Cyclodisilazan **2b** besitzt einen planaren Si_2N_2 -Vierring (Winkelsumme 360°) mit Si- N-Bindungslängen zwischen 1.695 und 1.717 Å. Die Stickstoffatome sind trigonal planar koordiniert und sind damit sp^2 -hybridisiert. Der Si - O-Abstand mit 1.616 Å und der Si - Cl - Abstand mit 2.055 Å stimmen sehr gut mit Literaturwerten überein^{13,20,21}.

Metallierung der Bis(amino)chlorsilanole 2a und 2b

In n-Hexan verläuft die Lithiierung der Chlorsilanole **2a** und **2b** mit n-Butyllithium spontan in einer exothermen Reaktion zu den Bis(amino)chlorsilanolaten **3a** und **3b** (Glg. 2), die beim Erkalten der Reaktionslösung in großen Kuben auskristallisieren. Die Ausbeuten an **3a** bzw. **3b** betragen hierbei über 90 % !



Die Bis(amino)chlorsilanolate **3a** und **3b** zeigen eine außerordentliche Beständigkeit bezüglich einer LiCl - Eliminierung, wie sie auch bereits von Klin-gebiel bei organosubstituierten Silanaten beobachtet wurde⁶. **3a** und **3b** können in heißen, unpolaren Lösemitteln, wie z.B. n-Hexan oder Toluol, umkristallisiert werden, ohne daß es zu einer Salzeliminierungsreaktion kommt. Ein durch Umkristallisation gewonnener Kristall der Verbindung **3a** wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Molekülstruktur ist in Abb. 3 zu sehen, die dazugehörigen Bindungslängen und -winkel in Tabelle II.

Im Kristall liegt **3a** tetramer mit einem zentralen verzerrten Li_4O_4 -Würfel vor. Die kristallographische Punktsymmetrie ist S_4 . Die den verzerrten Cubus bildenden Lithium- und Sauerstoffatome besitzen Li-O-Abstände von 1.923 - 1.993 Å. Die Li···Li-Distanzen betragen 2.563 - 2.569 Å, die O···O-Distanzen 2.862 - 2.896 Å und stehen im Einklang mit literaturbekannten, röntgenstrukturrell bestimmten Abständen aus Lithium und Sauerstoff in ähnlich aufgebauten Cuben^{4,9}. Das am Siliciumatom gebundene Chloratom bildet eine vierte Koordination zum Lithiumatom mit 2.626 Å aus, wodurch das Lithiumatom elektro-nisch abgesättigt wird und ein Elektronenoktett erlangt. Aufgrund des sich bildenden sehr gespannten SiOLiCl -Vierringes ist sowohl die Koordinations-

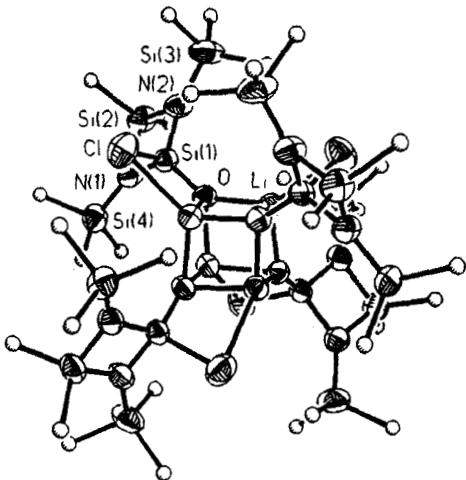
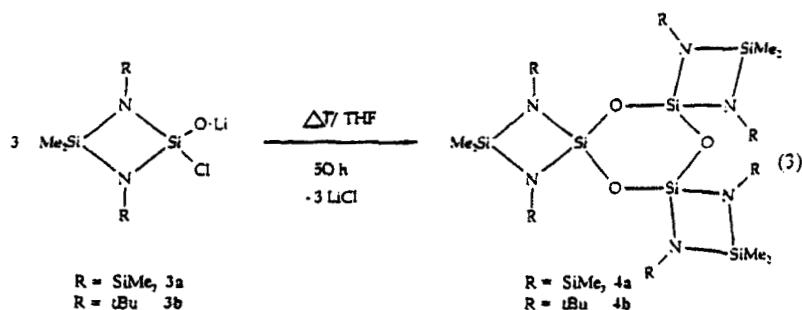


ABB. 3 Die Molekülstruktur des Tetramers von **3a** mit S_4 -Symmetrie. Die C-Atome sind nicht bezeichnet

sphäre an den Sauerstoff- wie auch an den Lithiumatomen weit von einer tetraedrischen entfernt.

In unpolaren, auch hochsiedenden Lösemitteln, konnte keine Lithiumchlorideliminierung aus **3a**/**3b** beobachtet werden. Hierzu ist der Wechsel zu dem polaren Solvens Tetrahydrofuran notwendig. Das Erhitzen von **3a** / **3b** in THF über 50 Stunden hinweg liefert hierbei die Cyclotrisiloxane **4a** und **4b** mit Ausbeuten von über 90 % ! (Glg. 3).



Die erhaltenen Bis(amino)cyclotrisiloxane stellen farblose Feststoffe dar, die leicht zu kristallisieren sind und sich auch durch Sublimation reinigen und isolieren lassen. In Abb. 4 ist die Molekülstruktur von **4a**, wie sie aus einer Röntgenstrukturanalyse folgt, wiedergegeben. Bindungslängen und -winkel sind in

TABELLE II Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 3a

Si(1)-O	1.578(2)	N(2)-Si(2)-N(1)	88.7(2)
Si(1)-N(2)	1.711(3)	N(2)-Si(2)-C(1)	115.6(2)
Si(1)-N(1)	1.717(3)	N(1)-Si(2)-C(1)	114.7(2)
Si(1)-Cl	2.117(2)	N(2)-Si(2)-C(2)	112.9(2)
Si(1)-Si(2)	2.452(2)	N(1)-Si(2)-C(2)	112.6(2)
		C(1)-Si(2)-C(2)	110.7(3)
Si(2)-N(2)	1.748(3)	N(2)-Si(2)-Si(1)	44.24(11)
Si(2)-N(1)	1.755(3)	N(1)-Si(2)-Si(1)	44.46(9)
Si(2)-C(1)	1.840(6)		
Si(2)-C(2)	1.866(5)	N(2)-Si(3)-C(3)	110.3(2)
		N(2)-Si(3)-C(4)	109.6(3)
Si(3)-N(2)	1.726(4)	C(3)-Si(3)-C(4)	110.5(5)
Si(3)-C(3)	1.816(7)	N(2)-Si(3)-C(5)	108.8(3)
Si(3)-C(4)	1.835(7)	C(3)-Si(3)-C(5)	111.8(4)
Si(3)-C(5)	1.862(9)	C(4)-Si(3)-C(5)	105.8(6)
Si(4)-N(1)	1.712(3)	N(1)-Si(4)-C(6)	110.3(2)
Si(4)-C(6)	1.836(6)	N(1)-Si(4)-C(7)	110.3(3)
Si(4)-C(7)	1.851(6)	C(6)-Si(4)-C(7)	109.2(4)
Si(4)-C(8)	1.854(6)	N(1)-Si(4)-C(8)	109.9(2)
		C(6)-Si(4)-C(8)	108.5(4)
Cl-Li#1	2.626(6)	C(7)-Si(4)-C(8)	108.6(4)
O-Li	1.923(6)		
O-Li#2	1.935(6)	Li-O-Li#2	83.9(3)
O-Li#1	1.993(6)	Li-O-Li#1	81.6(3)
Li-O#3	1.935(6)	Li#2-O-Li#1	82.0(3)
Li-Li#1	2.560(11)	Si(4)-N(1)-Si(1)	137.2(2)
Li-Li#3	2.578(9)	Si(4)-N(1)-Si(2)	132.7(2)
Li-Li#2	2.578(9)	Si(1)-N(1)-Si(2)	89.8(2)
		Si(1)-N(2)-Si(3)	137.5(2)
N(2)-Si(1)-N(1)	91.2(2)	Si(1)-N(2)-Si(2)	90.3(2)
O-Si(1)-Cl	101.15(10)	Si(3)-N(2)-Si(2)	131.1(2)
O-Si(1)-Si(2)	140.84(10)		
N(2)-Si(1)-Si(2)	45.49(11)	O-Li-O#3	97.6(3)
N(1)-Si(1)-Si(2)	45.72(11)	O-Li-O#1	98.1(3)
		O#3-Li-O#1	95.3(2)

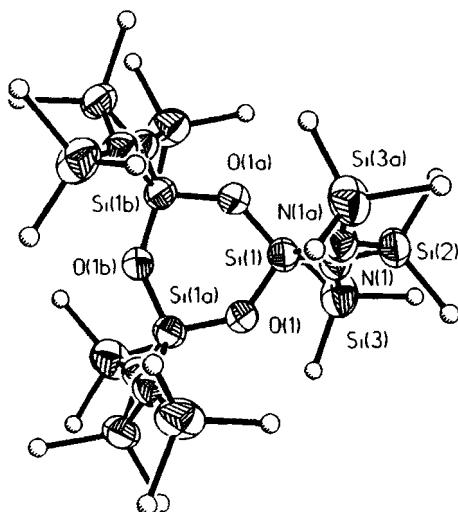


ABB. 4 Die Molekülstruktur von **4a**. Zur Bezeichnung der Atome vergleiche Abb. 3

Tabelle III zu finden (die Verbindung **4b** kristallisiert in einer sehr ähnlichen Molekülstruktur¹⁶).

Das Molekül **4a** besitzt die Punktsymmetrie D_3 (32) und hat einen planaren Si_3O_3 -Sechsring mit Si-O-Abständen von 1.628 Å, die im üblichen Bereich liegen^{3,13,20,21}. Erwartungsgemäß sind die O-Si-O-Winkel mit 103,9° im Vergleich zu den Si-O-Si-Winkel mit 136,1° kleiner. Die Cyclodisilazanreste sind wie Schaufelräder am Si_3O_3 -Sechsring angeordnet und um die zweizähligen Achsen um etwa 9° (N...N-Vektor) aus der Orthogonalitätsstellung zu dem Sechsring herausgedreht. Die Stickstoffatome weichen stark von der bei Verbindung **2b** beobachteten trigonalen Planarität ab, was auf sterische Wechselwirkungen der voluminösen Trimethylsilylgruppen zurückgeführt werden kann. Durch eine gestaffelte Konformation der Methylsubstituenten der Trimethylsilylgruppen, wird die gegenseitige Wechselwirkung reduziert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Inertgas durchgeführt. NMR: Lösemittel Benzen mit C_6D_6 als Locksubstanz ; Bruker 200-MHz-Multikern-Spektrometer ; Standard : SiMe_4 , intern [^1H , ^{13}C (INEPT)] Die C-, H-, N-Analysen erfolgten mit einem CHN-900 Elemental Analysator, Fa. Leco Corporation (St. Joseph, Mi, USA); Die Schmelzpunktbestimmungen wurden an Proben in abgeschmolzenen

TABELLE III Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **4a**

Si(1)-O(1)	1.628(2)	N(1)-Si(3)-C(2)	111.0(4)
Si(1)-N(1)	1.716(4)	N(1)-Si(3)-C(4)	110.0(4)
Si(1)-Si(2)	2.461(3)	C(2)-Si(3)-C(4)	110.2(6)
		N(1)-Si(3)-C(3)	108.7(4)
Si(2)-N(1)	1.747(5)	C(2)-Si(3)-C(3)	108.7(8)
Si(2)-C(1)	1.866(10)	C(4)-Si(3)-C(3)	108.3(8)
Si(3)-N(1)	1.732(5)		
Si(3)-C(2)	1.862(13)	Si(1)#3-O(1)-Si(1)	136.1(3)
Si(3)-C(4)	1.869(12)	Si(1)-N(1)-Si(3)	136.3(3)
Si(3)-C(3)	1.877(11)	Si(1)-N(1)-Si(2)	90.6(2)
		Si(3)-N(1)-Si(2)	127.3(3)
O(1)#1-Si(1)-O(1)	103.9(3)		
O(1)#1-Si(1)-N(1)	121.9(2)		
O(1)-Si(1)-N(1)	109.9(2)		
O(1)-Si(1)-N(1)#2	121.9(2)		
N(1)-Si(1)-N(1)#2	90.4(3)		
N(1)-Si(1)-Si(2)	45.2(2)		
Si(1)-Si(2)-N(1)#2	88.4(3)		
N(1)-Si(2)-C(1)	111.7(4)		
N(1)#2-Si(2)-C(1)	116.0(4)		
N(1)#2-Si(2)-C(1)#2	111.7(4)		
C(1)-Si(2)-C(1)#2	111.4(8)		
N(1)-Si(2)-Si(1)	44.2(2)		
N(1)#2-Si(2)-Si(1)	44.2(2)		
C(1)-Si(2)-Si(1)	124.3(4)		

Glaskapillaren in einer Schmelzpunktsbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi, Schweiz) durchgeführt.

Bei den nachfolgenden Versuchsvorschriften wurde zur Hydrolyse eine homogene Dioxan-Wasser-Mischung benutzt, bei der auf 25 ml Dioxan 2 ml Wasser kommen.

Bis(*amino*)chlorsilanol **2a**.

2,345 g (7,07 mmol) **1a**¹⁴ und 1 ml (7,2 mmol) Triethylamin werden in 50 ml Dioxan vorgelegt und 1,7 ml der wäßrigen Dioxanlösung unter kräftigem Rühren langsam zugetropft. Nach Abfiltrieren des Hydrochloridniederschlags und Abziehen des Lösemittels unter verminderterem Druck, lässt sich **2a** im Vakuum durch Sublimation isolieren.

(C₈H₂₅CIN₂OSi₄)₄ (313.10)₄
 Ber. C 30.69 H 8.05 N 8.95
 Gef. C 30.91 H 7.84 N 8.53

Ausbeute: 1.44 g (65 %) ; Sublp. : 40°C (10^{-3} Torr) ; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.16 (Si(CH₃)₃, 18 H), 0.18 (Si(CH₃)₂, 3 H), 0.24 (Si(CH₃)₂, 3H) ; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 1.9 (Si(CH₃)₃), 3.2 (Si(CH₃)₂), 3.8 (Si(CH₃)₂).

Bis(amino)chlorsilanol 2b.

1,889 g (5,70 mmol) **1b**¹⁵ und 0,8 ml (5,70 mmol) Triethylamin werden in 50 ml Dioxan vorgelegt und 1,4 ml der wäßrigen Dioxanlösung unter kräftigem Rühren langsam zugetropft. Nach Abfiltrieren des Hydrochloridniederschlags und Abziehen des Lösemittels unter verminderterem Druck lässt sich **2b** im Vakuum durch Sublimation isolieren.

(C₁₀H₂₅ClN₂OSi₂)₄ (280.95)₄
Ber. C 42.75 H 8.97 N 9.97
Gef. C 42.81 H 10.27 N 9.94

Ausbeute : 0.90 g (56 %) ; Sublp. : 55°C (10^{-3} Torr) ; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.25 (Si(CH₃)₂, 3 H), 0.29 (Si(CH₃)₂, 3 H), 1.21 (NtBu, 18 H) ; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 4.0 (Si-CH₃), 4.8 (Si-CH₃), 33.5 (NC(CH₃)₃), 50.4 (NC(CH₃)₃).

Lithium-bis(amino)chlorsilanat 3a.

Zu 2.103 g (6.72 mmol) **2a** in 5 ml n-Hexan werden langsam 4.55 ml einer 1.48 molaren n-Butyllithiumlösung getropft. Beim Abkühlen beginnt **3a** bereits auszukristallisieren. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Reaktionsansatz noch 12 h bei -20°C belassen. Nach Abpipettieren der Mutterlauge und Trockenziehen im Vakuum fällt **3a** als kristallines Produkt an.

(C₈H₂₄ClN₂OLiSi₄)₄ (319.03)₄
Ber. C 30.12 H 7.58 N 8.78
Gef. C 30.63 H 7.40 N 8.79

Ausbeute : 1.90 g (96 %) ; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.32 (Si(CH₃)₂, 6 H), 0.34 (Si(CH₃)₃, 18 H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 3.0 (Si(CH₃)₃), 3.4 (Si-CH₃), 4.4 (Si-CH₃).

Lithium-bis(amino)chlorsilanat 3b.

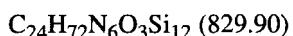
Vorschrift analog zu **3a** !

(C₁₀H₂₅ClN₂OSi₂)₄ (280.95)₄
Ber. C 41.87 H 8.43 N 9.76
Gef. C 41.56 H 8.24 N 9.63

Ausbeute : 1.76 g (93 %) ; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.36 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 3 H), 0.37 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 3 H), 1.41 (NtBu, 18 H) ; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 4.0 ($\text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$), 5.4 ($\text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$), 34.4 ($\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 50.4 ($\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$).

Hexakis(amino)cyclotrisiloxan 4a.

1.723 g (5.40 mmol) **3a** werden 50 h unter Rückfluß in 10 ml THF gekocht. Nach Entfernen des Lösemittels unter verminderter Druck wird der kristalline Rückstand sublimiert.



Ber. C 34.73 H 8.74 N 10.13

Gef. C 34.52 H 8.58 N 9.57

Ausbeute : 1.39 g (93 %) ; Subp. 160°C (10^{-3} Torr) ; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.33 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18 H), 0.35 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 6 H) ; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 4.1 ($\text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$), 4.8 ($\text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$)₂.

Hexakis(amino)cyclotrisiloxan 4b.

Vorschrift analog zu **4a** !



Ber. C 49.13 H 9.89 N 11.46

Gef. C 49.99 H 9.76 N 10.88

Ausbeute : 1.21 g (92 %) ; Subp. 175°C (10^{-3} Torr) ; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.41 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 18 H), 1.44 (NtBu, 54 H) ; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 5.7 ($\text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$), 35.2 ($\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 50.2 ($\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$).

Röntgenographische Daten :

Röntgenstrukturbestimmung der Verbindungen **2b**, **3a** und **4a**

Datensammlung : Die Verbindungen **2b**, **3a** wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer bzw. bei **4a** auf einem IPDS-Flächendetektor der Firma Stoe mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und Graphitmonochromator bei Raumtemperatur vermessen. Nach Verfeinerung der Gitterkonstanten wurden für die Verbindungen die entsprechenden in Tabelle III enthaltenen Anzahl von Reflexen gemessen. Die Strukturlösung erfolgt mit direkten Methoden. Nach Bestimmung der Lagen aller Nichtwasserstoffatome durch Differenzfouriersynthesen, konnten allen Atomen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet werden. Danach wurden alle Wasserstoffatome zusammen mit den benachbarten Kohlenstoffatomen (**2a**) verfeinert. Die Rechnungen zu den Strukturen erfolgten mit den Programmen SHELXS-86²² und

SHELXL-93²³. Für die graphische Darstellung der Moleküle wurde teilweise auch das Programm SCHAKAL²⁴ benutzt.

Kristalldaten der Verbindungen **2b**, **3a** und **4a**

Verbindung	2b	3a	4a
Formel	(C ₁₀ H ₂₅ ClN ₂ OSi ₂) ₄	(C ₈ H ₂₄ ClN ₂ OLiSi ₄) ₄	C ₂₄ H ₇₂ N ₆ O ₃ Si ₁₂
M _r	(280.95) ₄	(319.03) ₄	829.90
Kristallsystem	Tetragonal	Tetragonal	Rhombohedral (Hexag. setting)
Raumgruppe	I-4	P-42 ₁ c	R-3c
Gitterkonstanten [Å] :			
a	17.687(2)	16.221(11)	12.445(8)
b	17.687(2)	16.221(11)	12.445(8)
c	10.987(1)	14.537(9)	64.530(4)
α	90	90	90
β	90	90	90
γ	90	90	120
V[Å ³]	3437.1(6)	3825(4)	8655(8)
Z	2	2	12
D _x [Mg/m ³]	1.357	1.385	1.274
Gemessener Bereich Θ[°]	2.30-26.10	1.78-25.00	1.89-22.47
Gemessene Reflexe	13656	5003	2521
Unabhängige Reflexe (R _{int})	3215 (0.0806)	3319(0.19301)	1266(0.0411)
Goodness-of-fit on F ²	1.041	1.192	1.255
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	0.0479	0.0756	0.0761
R-Wert (alle Daten)	0.0586	0.0994	0.10
Restelektronendichte[eÅ ⁻³]	0.369/-0.156	1.107/0.337	1.14/-0.31

Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD....406062(**2b**)...., CSD....406063(**3a**)...., CSD....406064 (**4a**).... angefordert werden.

References

- [1] J. Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London, 1970.
- [2] D. Seyferth, Ch. Prud'Homme, G.H. Wiseman, *Inorg. Chem.* **22**, 2163 (1983).
- [3] O. Graalmann, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **117**, 2988 (1984)
- [4] D. Schmidt-Bäse, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **122**, 815 (1989).
- [5] K. Dippel, U. Klingebiel, G.M. Sheldrick, D. Stalke, *Chem. Ber.* **120**, 611 (1987).
- [6] U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **93**, 696 (1981); *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.* **20**, 678, (1981).
- [7] D. Schmidt-Bäse, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **364**, 313 (1989).

- [8] D. Schmidt-Bäse, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.* Teil B, **44**, 395 (1989).
- [9] O. Graalmann, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **96**, 904 (1984); *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.* **23**, 891 (1984).
- [10] O. Graalmann, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G.M. Sheldrick, *Z. Anorg. Chem.*, **519**, 87 (1984).
- [11] U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **114**, 3366 (1981).
- [12] O. Graalmann, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, **275**, C1-C4, (1984).
- [13] U. Wannagat, G. Bogedain, A. Schervan, H.C. Marsmann, D.J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, G. Pawelke, C. Krüger, K.-H. Claus, *Z. Naturforsch.*, **46b**, 931 (1991).
- [14] H. Bürger, W. Geschwandtner, G.R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **259**, 145 (1983).
- [15] W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 498 (1964).
- [16] M. Veith und A. Rammo, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. C* **39**, 901 (1983).
- [18] W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. B* **38**, 1648 (1982).
- [19] P.D. Lickiss, A.D. Redhouse, R.J. Thompson, W.A. Stanczyk, K. Rozga, *J. Organomet. Chem.*, **453**, 13 (1993).
- [20] C. Glidewell, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 931
- [21] H. Oberhammer, W. Zeil, G. Fogarasie, *J. Mol. Struct.* **18**, 309 (1973).
- [22] SHELXL-86, G.M. Sheldrick, Programm for Crystal Structure Determination.
- [23] SHELXL-93, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.
- [24] SCHAKAL-88, E. Keller, Universität Freiburg **1988**.