

This article was downloaded by:

On: 29 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>

CYCLOTRI-UND-DISILAZANE—ISOMERE, BICYCLEN UND GEKOPPELTE RINGE

Elisabeth Werner^a; Uwe Klingebiel^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen, Germany

To cite this Article Werner, Elisabeth and Klingebiel, Uwe(1993) 'CYCLOTRI-UND-DISILAZANE—ISOMERE, BICYCLEN UND GEKOPPELTE RINGE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 83: 1, 9 — 20

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034343

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034343>

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.

CYCLOTRI- UND -DISILAZANE—ISOMERE, BICYCLEN UND GEKOPPELTE RINGE

ELISABETH WERNER und UWE KLINGEBIEL*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
 Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen, Germany*

(Received July 14, 1993; in final form August 17, 1993)

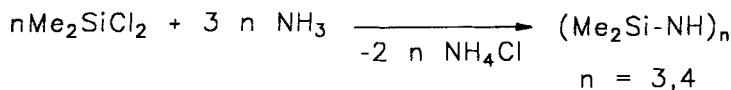
Depending on the reaction conditions lithium derivatives of hexamethylcyclotrisilazanes (HMCTS) react with fluorosilanes to give *N*-substitution products (1–7). Ring coupling of two six-membered rings by a silyl bridge (8) and of one six-membered and one four-membered ring by a SiNSi-bridge (9) are achieved in the reaction of lithiated HMCTS (1) with a F₃Si-substituted HMCTS (4). Two (10) and three (11) six-membered rings coupled by a Si(H)Me-group are formed in the reaction of lithiated HMCTS and FSi(H)Me-substituted HMCTS. Ring contraction of the lithium derivative of the bis-(fluorodimethylsilyl)-HMCTS occurs in solution. A compound with three silyl-bridged cyclodisilazanes (12) is obtained. A bicyclic compound (13) is formed in the reaction of the lithium derivatives of the isomeric Me₃Si- and FSi(H)Me-substituted six- and four-membered rings. The mechanism of this process is discussed. The compounds have been characterised by NMR spectroscopy.

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen reagieren Lithiumderivate des Hexamethylcyclotrisilazans (HMCTS) mit Fluorsilanen unter Substitution am lithiierten *N*-Atom (1–7). Ringkopplungen zweier sechsgliedriger Ringe über eine Silylgruppe (8) sowie eines sechs- und eines viergliedrigen Ringes über eine SiNSi-Brücke (9) erfolgen in der Reaktion des lithiierten HMCTS (1) mit einem F₃Si-substituierten HMCTS (4). Die Reaktion von lithiiertem HMCTS mit FSi(H)Me-substituiertem HMCTS führt zur Verknüpfung von zwei (10) und drei (11) sechsgliedrigen Ringen über Si(H)Me-Gruppen. Das Ringsystem des Lithiumderivats des Bis(fluordimethylsilyl)-substituierten HMCTS kontrahiert in Lösung. Eine Verbindung mit drei silylverbrückten Cyclodisilazanen (12) wird gebildet. Eine bicyclische Verbindung (13) entsteht in der Reaktion der Lithiumderivate der isomeren, Me₃Si- und FSi(H)Me-substituierten sechs- und viergliedrigen Ringe. Der Bildungsmechanismus wird diskutiert. Die Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Key words: Cyclodisilazanes; lithium derivatives; ring coupling; ring contraction; bicyclic SiN-system.

EINLEITUNG

Die ersten Si-*N*-Ringe, das Hexamethylcyclotrisilazan (HMCTS) und das Octamethylcyclotetrasilazan (OMCTS) wurden 1948 von Brewer und Haber¹ nach folgender Gleichung erhalten.



Aufgrund der leichten Spaltbarkeit der Si-*N*-Bindung durch Lewis-Säuren waren Reaktionen am sechsgliedrigen Ring bis Ende der sechziger² und Reaktionen am achthgliedrigen Ring bis Ende der achtziger Jahre unbekannt. Seit dieser Zeit sind Substitutions-, Kopplungs-, Expansions- und Kontraktionsreaktionen an und mit diesen Ringen intensiv untersucht worden,^{3,4} so daß sie inzwischen Paradebeispiele für anorganische Reaktionsmechanismen darstellen. Zunehmendes Interesse gewinnen cyclische und acyclische Si-*N*-Moleküle neuerdings als Precursoren für Si-*N*-

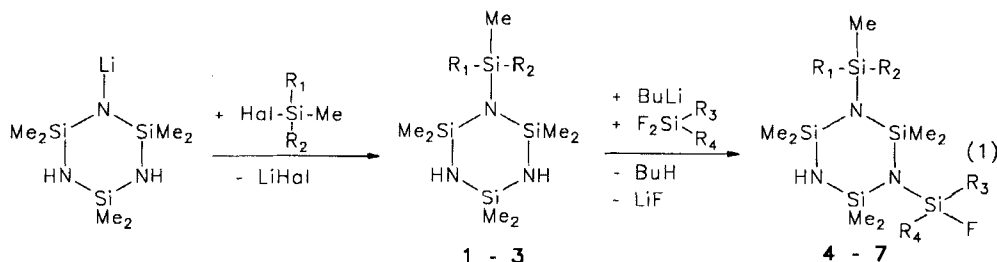
Keramiken.^{5,6} Zur Erniedrigung des Kohlenstoffanteils und des Substanzverlustes bei der Pyrolyse bieten sich hier speziell Hydridosilyl-Verbindungen an.

Im Rahmen dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung von Si-N-Ringsystemen, die zum einen leicht zugänglich sind und zum anderen einen ausreichend niedrigen Dampfdruck besitzen, so daß sie sich als geeignete Ausgangsmaterialien für eine Polymerpyrolyse anbieten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

a) Bis(silyl)-substituierte Cyclotrisilazane

Lithiierte Cyclotrisilazane⁷ reagieren mit Chlortriorganylsilanen und mit Fluorsilanen unter Erhalt des Si-N-Sechsrings.⁷ Gemischt silylsubstituierte Cyclotrisilazane werden nach erneuter Lithiierung und der Reaktion mit Fluorsilanen gebildet.^{3,8} (Gleichung 1)

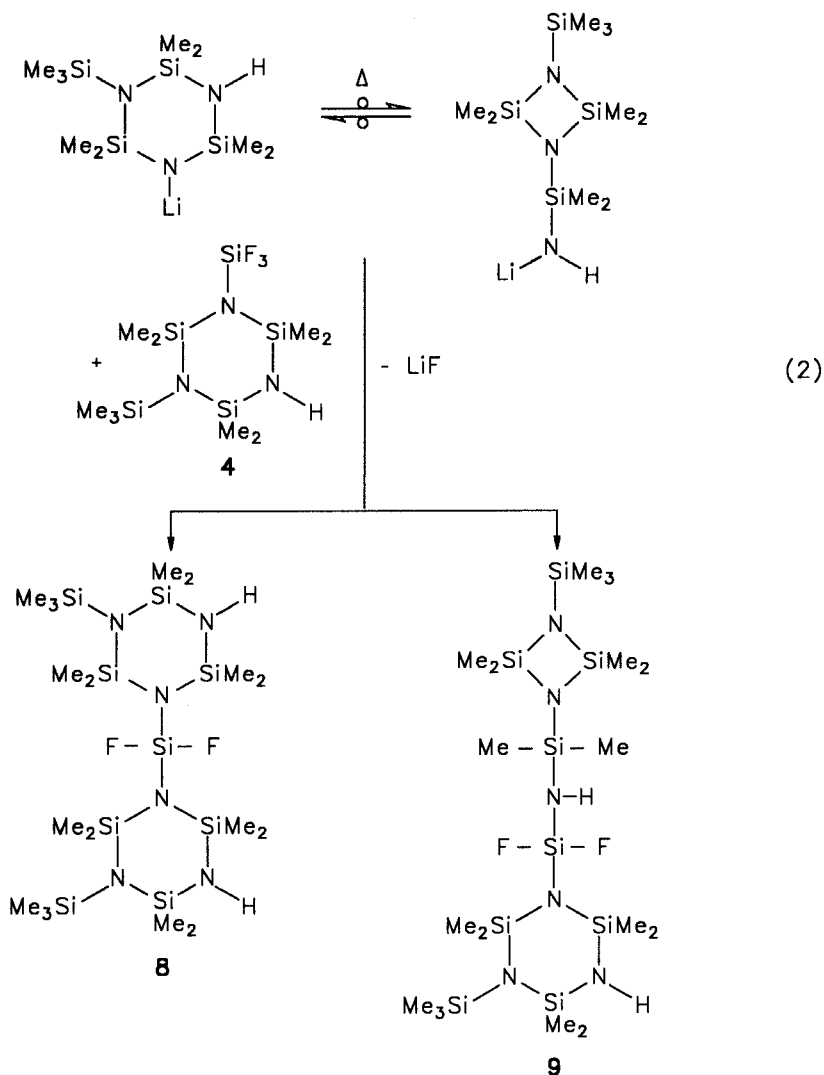


	1 ²	2 ⁸	3 ⁹	4 ¹⁰	5 ⁸	6	7
R ₁	Me	F	F	Me	F	Me	F
R ₂	Me	Me	H	Me	Me	Me	Me
R ₃	--	--	--	F	F	Me	Me
R ₄	--	--	--	F	Me	H	H

b) Silyl- und Silazan-gekoppelte Cyclotri- und -Disilazane

Als Edukte für die Synthese silylverbrückter Si-N-Ringe können substituierte Derivate des HMCTS und metalliertes HMCTS dienen. Wir setzten das Lithiumderivat des Me₃Si-substituierten HMCTS⁷ mit 4¹⁰ um und isolierten die Strukturisomere **8** and **9** (Gleichung 2). Neben dem Molekül aus zwei Difluorsilyl-verbrückten Cyclotrisilazanen **8** entsteht die dazu isomere Verbindung **9**, in der ein Si-N-Sechs- und ein Si-N-Vierring über eine Silazanbrücke verknüpft sind.

Die Bildung von **9** ist durch eine Ringkontraktionsreaktion auf der Stufe des Lithiumsalzes zu erklären, bei der sich ein Seitenketten-lithiiertes Cyclodisilazan bildet, welches mit dem monolithiierten HMCTS-Derivat um den Fluorsilyl-funk-



tionellen Sechsring konkurriert. Die Verbindungen **8** und **9** werden im Verhältnis von 2:1 gebildet und können destillativ getrennt werden.

Bei einer Reaktionstemperatur von -60°C wird ausschließlich das Cyclotrisilazan **8** erhalten, während bei 20°C das isomere Kontraktionsprodukt **9** als Reinstanz dargestellt werden kann.

Eine analoge Reaktion zwischen monolithiertem HMCTS und 2.2.4.4.6.6-Hexamethyl-1-trifluorsilylcyclotrisilazan verläuft bei Raumtemperatur ohne Ringkontraktion.⁹ Die Abweichung von dem in Gleichung 2 dargestellten Reaktionsverlauf ist auf Einfluß der Trimethylsilylgruppe zurückzuführen. Durch den +I-Effekt dieses Substituenten wird die Basizität des Ringes erhöht und damit die Kontraktionstendenz dieses Reaktanden gesteigert.^{3,7}

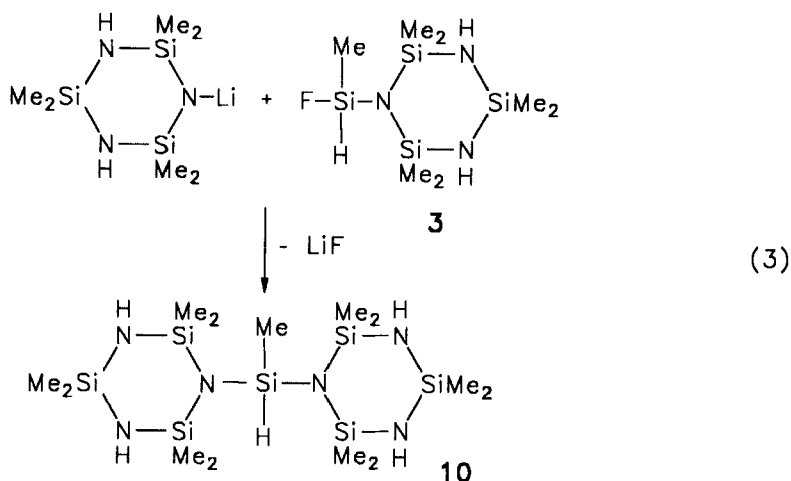
Die Struktur der Isomere kann problemlos NMR-spektroskopisch aufgeklärt werden.

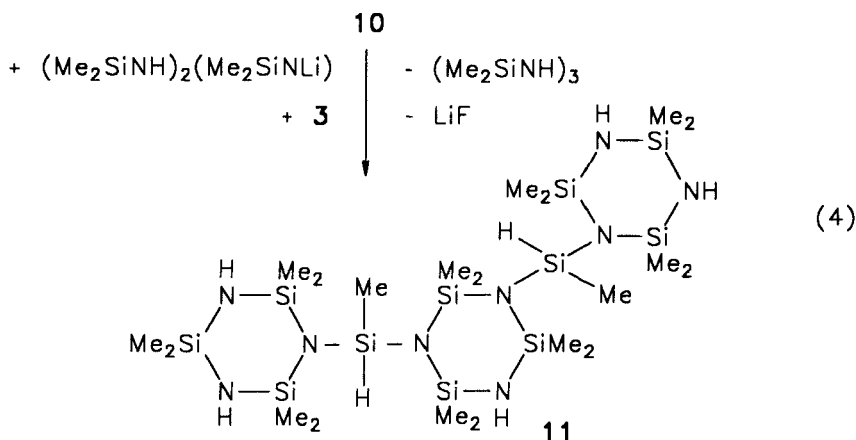
In Kenntnis der Lagekonstanz der Signale des $(\text{Me}_2\text{Si-N})_2$ -Vierringes sowie der daran gebundenen Trimethylsilylgruppen¹¹ lassen sich die zu diesen Atomen gehörigen Resonanzen eindeutig identifizieren. Die Absorption der zwölf äquivalenten Wasserstoffatome der vier Methylgruppen am Cyclodisilazan ist bei $\delta = 0.30$ ppm lokalisiert. Das Signal der Trimethylsilylgruppe am Vierring befindet sich bei $\delta = 0.04$ ppm. Aufgrund des Intensitätsverhältnisses von 1:1 (bzw. 9:9) muß daher die Resonanz bei $\delta = 0.20$ ppm der Trimethylsilylgruppe am Sechsring zugeordnet werden.

Für die Dimethylsilylgruppen von **9** werden vier chemische Verschiebungen gleicher Intensität gefunden, von denen einzig das Signal bei $\delta = 0.24$ ppm keine Aufspaltung zeigt. Dieses Signal ist daher der endocyclischen SiMe_2 -Gruppe (c) zuzuordnen. Die übrigen drei Resonanzen werden durch die Kopplung mit den zwei Fluoratomen der Difluorsilylbrücke zu jeweils einem Triplett aufgespalten.

Den SiMe_2 -Gruppen (b und d) ist gemeinsam, daß eines der benachbarten Stickstoffatome ein Wasserstoffatom trägt, während bei SiMe_2 (a) beide nachbarständigen N-Atome silylsubstituiert sind. Folglich ist die SiMe_2 -Gruppe (a) von allen Dimethylsilylgruppen am stärksten entschirmt, sie besitzt mit $\delta = 0.42$ ppm die stärkste Tieffeldverschiebung. Abschließend bleiben die Signale $\delta = 0.14$ und $\delta = 0.25$ ppm den SiMe_2 -Gruppen (d) und (b) zuzuordnen. In Si-N-Ringsystemen beobachtet man, daß die endocyclischen Bindungen im allgemeinen länger sind als die exocyclischen Si-N-Abstände, daher sollte das Resonanzsignal bei $\delta = 0.25$ ppm der SiMe_2 -Gruppe (b), das Signal bei 0.14 ppm der elektronenreicheren, exocyclischen Dimethylsilylgruppe (d) zuzuordnen sein.

Mit dem Ziel, halogenfreie Cyclosilazane darzustellen, die Si-H-funktionell sind, wurde 2.2.4.4.6.6-Hexamethyl-1-fluormethylsilylcyclotrisilazan **3** mit monolithiertem HMCTS **7** umgesetzt und das silylverbrückte Cyclosilazan **10** erhalten (Gleichung 3). Durch Umlithiierung in der Reaktionslösung wird das erhaltene Produkt **10** erneut funktionalisiert und reagiert mit einem weiteren Molekül **3** zur Verbin-





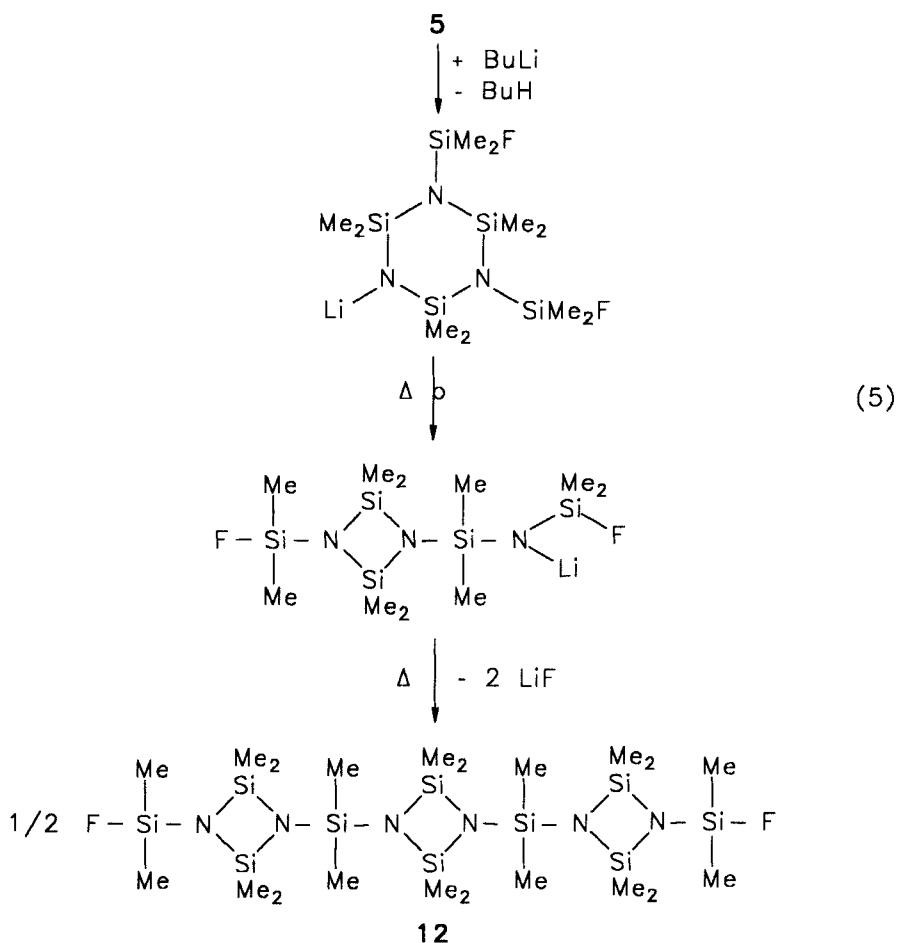
dung **11**, einem Molekül aus drei Methylsilyl-verbrückten Si-N-Sechsringen (Gleichung 4). Auffällig ist in beiden Verbindungen die $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplung, die mit 207 Hz (**10**) bzw. 204 Hz (**11**) an die Größenordnung einer $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplung heranreicht. Durch die $^2J_{\text{SiH}}$ -Kopplung mit den Methylprotonen spaltet das Signal des Brückensiliciumatoms zusätzlich zum Quartett auf. **10** und **11** sind farblose Flüssigkeiten, die unzersetzt destillierbar sind. **11** enthält chirales Silicium, mögliche Isomere wurden in den NMR-Spektren jedoch nicht beobachtet.

c) Silylgekoppelte Cyclodisilazane

Die Kontraktionsreaktion lithiiertes Si-N-Sechsringe kann auch zur gezielten Darstellung silylverbrückter Cyclodisilazane genutzt werden. So reagiert monolithiiertes 1,3-Bis(dimethylfluorsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (**4**) nach mehrstündigem Erhitzen in *n*-Hexan/THF über das isomere Kontraktionsprodukt unter Dimerisierung und Lithiumfluoridabspaltung quantitativ zu dem Dimethylsilyl-verknüpften Cyclodisilazan **12** (Gleichung 5). Auf analoge Art entsteht aus dem 1-Trimethylsilyl-3-fluordimethylsilyl-substituierten HMCTS die permethylierte Verbindung, die bereits als Precursor für Si-N-Pulver getestet wurde.¹²

d) Synthese eines bicyclischen Systems

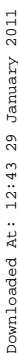
Bereits der Austausch einer FSiMe- gegen eine FSiH-Gruppe am disubstituierten HMCTS führt zur Bildung silylgekoppelter, bicyclischer Verbindungen. So reagiert das monolithiierte 1-Fluormethylsilyl-2.2.4.4.6.6-hexamethyl-3-trimethylsilylcyclotrisilazan (**6**) in siedendem *n*-Hexan unter Dimerisierung und formaler Abspaltung von zwei Äquivalenten Lithiumfluorid zu dem Bicyclus **13** (Gleichung 6). Mechanistisch kann die Bildung von **13** auf eine Reaktion zwischen je einem Molekül des lithiierten **6** mit dem isomeren Vierring zurückgeführt werden. Dies unter Lithiumfluoridabspaltung gebildete, primäre Reaktionsprodukt ist eine mit **9** vergleichbare Verbindung aus einem Si-N-Sechsring und einem Si-N-Vierring, die über eine Silazanbrücke verknüpft sind.



Nach der Kopplung erfolgt Lithiumhydrideliminierung und eine nukleophile 1,3-Methanidionenwanderung, wodurch der Ringschluß zum Bicyclus ermöglicht wird. Die Gegenwart des Lithiumhydrids in der Reaktionslösung ist die Ursache für einen Fluorid-Hydrid-Austausch am Silylsubstituenten des Cyclotrisilazans.

Die Strukturaufklärung von **13** gelang mittels der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist eine eindeutige Zuordnung sämtlicher Signale möglich. Das am weitesten zu hohem Feld lokalisierte Signal bei $\delta = -33.8$ ppm spaltet im protonengekoppelten Spektrum zu Quartetts vorn Triplett auf. Die genannte Verschiebung kann dem SiH_2Me -Substituenten zugeordnet werden. Die Aufspaltung zum Triplett ist auf den hydridischen Wasserstoff zurückzuführen, das Quartett resultiert aus der $^2J_{\text{SiH}}$ -Kopplung der Methylprotonen.

Im protonengekoppelten ^{29}Si -NMR-Spektrum spalten die Signale bei $\delta = -4.31$ und -1.05 zu Decetts auf, was ihre Zuordnung zu den beiden Trimethylsilylgruppen rechtfertigt. Die Lagekonstanz der Signale von SiMe_2 -Gruppen in Cyclodisilazanen sowie der daran gebundenen Trimethylsilylgruppen¹¹ erlaubt die Identi-



Downloaded At: 12:43 29 January 2011

Auch die Absorptionen von Dimethylsilylbrücken, die zwei Cyclodisilazane verbinden, sind sehr lagekonstant. Das Signal mit der chemischen Verschiebung $\delta = -20.75$ ppm kann daher diesem Siliciumatom zugeordnet werden.

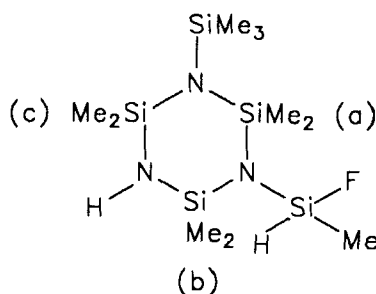
Die verbleibenden vier Resonanzsignale sind auf die vier Siliciumatome des Bicyclus zurückzuführen. Durch eine Gegenüberstellung mit einem vergleichbaren bicyclischen Molekül^{7,12} können auch diese Resonanzen zugeordnet werden.

Die Zuordnung der ^1H und ^{13}C -NMR-Signale gelingt über Si-H- und C-H-Korrelation. Auf diese Weise lassen sich die Signale der nicht äquivalenten Methylgruppen der SiMe_2 -Gruppen paarweise den Dimethylsilylgruppen des Bicyclus **13** zuordnen.

EXPERIMENTELLER TEIL

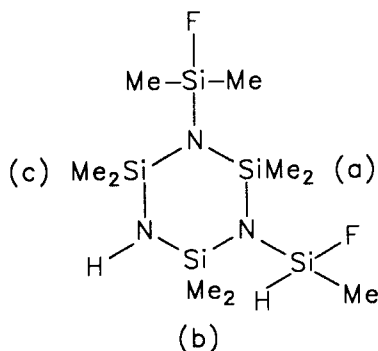
Die Versuche wurden unter Inertgas durchgeführt. Die Reinheit der Substanzen wurde gaschromatographisch und/oder kernresonanzspektroskopisch überprüft. ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR-Spektren: 30%ige Lösungen in CDCl_3 , TMS int., Bruker AM-250 oder 400-Kernresonanzgerät. ^{19}F -NMR-Spektren: C_6F_6 int., Bruker WP 80 SY-Kernresonanzgerät. Die Molmassenbestimmungen wurden massenspektroskopisch mit einem Varian CH-5-Gerät bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV vorgenommen.

Bis(silyl)-substituierte Cyclotrisilazane 6 und 7. 0.1 mol 2.2.4.4.6.6-Hexamethyl-1-trimethylsilylcyclotrisilazan (**1**) bzw. Methylfluorsilyl-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (**2**) werden bei Raumtemperatur unter Rühren in 200 ml *n*-Hexan mit 0.1 mol *n*-Butyllithium lithiiert und anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird die Reaktionslösung auf -50°C (Innenthermometer) abgekühlt und 0.1 mol MeSiHF_2 (**1**) bzw. Me_2SiF_2 (**2**) langsam eingeleitet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung 2 h zum Sieden erhitzt und durch Einkondensieren der flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle vom Lithiumfluorid abgetrennt. **1** und **2** werden durch Destillation gereinigt.



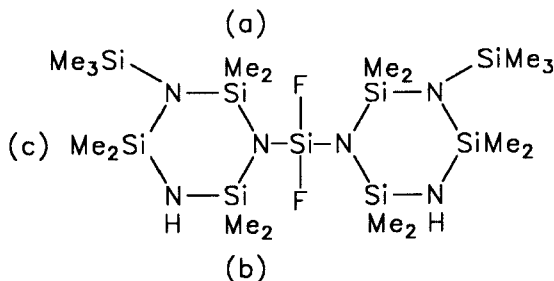
1-Fluormethylsilyl-2.2.4.4.6.6-hexamethyl-3-trimethylsilyl-cyclotrisilazan (6). $\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{FN}_3\text{Si}_5$ (353.8), Ausbeute: 16.3 g (46%), Sdp. $117^\circ\text{C}/7$ mbar; MS (FJ-Messung): 353 (100) M^+ ; ^1H -NMR: δ 0.16 (SiMe_3 , 9H), 0.18 (1/2 SiMe_2 , b, 3H), 0.20 (SiMe_2 , c, 6H), 0.21 (1/2 SiMe_2 , b, 3H), 0.32 (SiHMeF , 3H, d, d, $^3J_{\text{HF}} = 6.7$, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz), 0.34 (1/2 SiMe_2 , a, 3H), 0.36 (1/2 SiMe_2 , a, 3H, d, $^3J_{\text{HF}} = 0.6$ Hz), 0.74 (NH, 1H), 4.78 (SiH , 1H, d, q, $^2J_{\text{HF}} = 59.6$, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz); ^{13}C -NMR: δ 1.58 (SiHCF , d, $^2J_{\text{CF}} = 19.1$ Hz), 4.05 (1/2 SiC_2 , b, d, $^5J_{\text{CF}} = 1.5$ Hz), 4.58 SiC_3 , 4.90 (1/2 SiC_2 , b, d, $^5J_{\text{CF}} = 0.4$ Hz), 5.78 (1/2 SiC_2 , c), 5.86 (1/2 SiC_2 , c), 6.00 (1/2 SiC_2 , a, d, $^5J_{\text{CF}} = 1.7$ Hz), 6.30 (1/2 SiC_2 , a, d, $^5J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz); ^{19}F -NMR: δ 18.96 (SiHMeF , d, q, $^2J_{\text{HF}} = 59.6$, $^3J_{\text{HF}} = 6.7$ Hz). ^{29}Si -NMR: δ -10.37 (SiHMeF , d, $^1J_{\text{SiF}} = 282.3$ Hz), -8.16 (SiMe_2 , b), -4.17 (SiMe_2 , c), -2.74 (SiMe_2 , a, d, $^3J_{\text{SiF}} = 2.1$ Hz), -0.67 (SiMe_3).

1-Fluordimethylsilyl-3-fluormethylsilyl-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (7). $\text{C}_9\text{H}_{28}\text{F}_2\text{N}_3\text{Si}_5$ (357.8), Ausbeute: 30.1 g (84%), Sdp. $91^\circ\text{C}/7$ mbar; MS (FJ-Messung): 357 (100) M^+ ; ^1H -NMR: δ 0.19 (1/2 SiMe_2 , b, 3H), 0.21 (1/2 SiMe_2 , c, 3H), 0.21 (1/2 SiMe_2 , b, 3H), 0.21 (1/2 SiMe_2 , c, 3H), 0.25 (SiMe_2F , 6H, d, $^3J_{\text{HF}} = 7.3$ Hz), 0.31 (SiHMeF , 3H, d, d, $^3J_{\text{HF}} = 6.7$, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz), 0.33 (1/2 SiMe_2 , a, 3H),



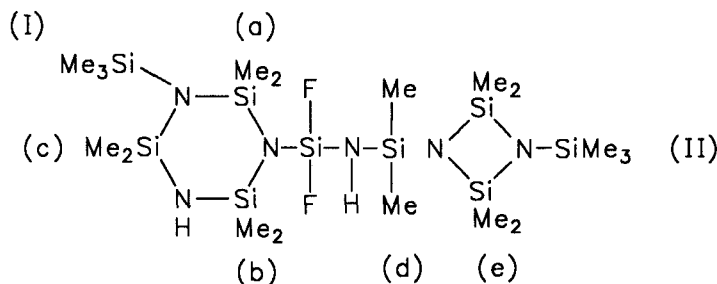
0.35 (1/2 SiMe₂, a, 3H), 0.79 (NH, 1H), 4.77 (SiH, 1H, d, q, $^2J_{\text{HF}} = 59.4$, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz); ^{13}C -NMR: δ 1.39 (SiHCF, d, $^2J_{\text{CF}} = 19.1$ Hz), 2.59 (1/2 SiC₂F, d, $^2J_{\text{CF}} = 18.4$ Hz), 2.63 (1/2 SiC₃F, d, $^2J_{\text{CF}} = 18.5$ Hz), 3.96 (1/2 SiC₂, b, d, $^4J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz), 4.73 (1/2 SiC₂, c, d, $^4J_{\text{CF}} = 3.0$ Hz), 4.80 (1/2 SiC₂, b, d, $^4J_{\text{CF}} = 0.6$ Hz), 4.80 (1/2 SiC₂, c, d, $^4J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz), 5.14 (1/2 SiC₂, a, d, d, $^4J_{\text{CF}} = 1.7$, $^4J_{\text{CF}} = 1.7$ Hz), 5.42 (1/2 SiC₂, a, d, d, $^4J_{\text{CF}} = 0.8$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 0.8$ Hz). ^{19}F -NMR: δ 27.63 (SiMe₂F, sept., $^3J_{\text{HF}} = 7.2$ Hz), 18.98 SiHMeF, d, q, $^2J_{\text{HF}} = 59.4$, $^3J_{\text{HF}} = 6.9$ Hz); ^{29}Si -NMR: δ -10.33 (SiHMeF, d, $^1J_{\text{SiF}} = 281.74$ Hz), -9.60 (SiMe₂, b, d, $^3J_{\text{SiF}} = 4.4$ Hz), -2.98 (SiMe₂, a, d, $^3J_{\text{SiF}} = 5.8$ Hz), -2.27 (SiMe₂, c, d, $^3J_{\text{SiF}} = 1.9$ Hz), 8.06 (SiMe₂F, d, $^1J_{\text{SiF}} = 267.4$ Hz).

Silyl- und Silazan-gekoppelte Cyclotri- und -disilazane (8, 9). 0.1 mol 1-Trimethylsilyl-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (1) in 500 ml Diethylether werden unter Rühren mit 0.1 mol *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur metalliert und 2 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird bei 0°C 0.1 mol 1-Trifluorsilyl-2.2.4.4.6.6-hexamethyl-3-trimethylfluorsilylcyclotrisilazan (4) hinzugeetropt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird in der oben beschriebenen Weise vom Lithiumfluorid abgetrennt. Die Auftrennung von 8 und 9 erfolgt durch Destillation.

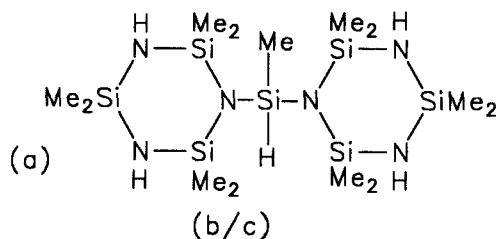


Difluor-bis(2.2.4.4.6.6-hexamethyl-3-trimethylsilylcyclotrisilazan-1-yl)silan (8). C₁₈H₅₆F₂N₆Si₉ (647.5), Ausbeute: 18 g (28%), Sdp. 130°C/0.01 mbar; MS (FJ-Messung): 631 (100) M⁺; ^1H -NMR: δ 0.17 (SiMe₃, 18H), 0.22 (SiMe₂, c, 12H), 0.26 (SiMe₂, b, 12H, t, $^5J_{\text{HF}} = 1.2$ Hz), 0.39 (SiMe₂, a, 12H); ^{13}C -NMR: δ 4.37 (SiC₂, b, t, $^4J_{\text{CF}} = 2.0$ Hz), 4.61, 5.11 (SiC₂, c, SiC₃), 6.72 (SiC₂, a, t, $^4J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz); ^{19}F -NMR: δ 45.04 (SiF₂); ^{29}Si -NMR: δ -63.15 (SiF₂, t, $^1J_{\text{SiF}} = 230.64$ Hz), -8.50 (SiMe₂, b, t, $^3J_{\text{SiF}} = 2.2$ Hz), -3.92 (SiMe₃), 0.61 (SiMe₂, a, t, $^3J_{\text{SiF}} = 2.3$ Hz), 0.71 (SiMe₂, c).

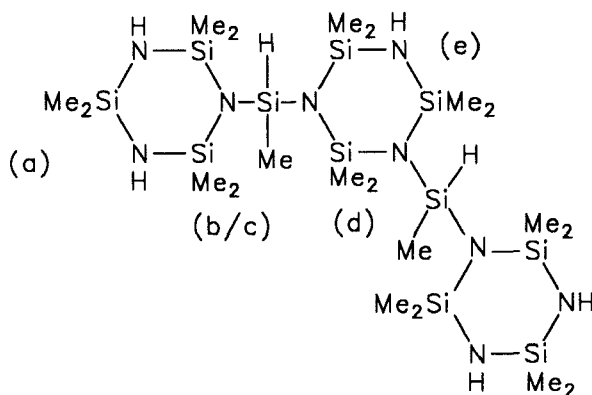
1-(3',3'-Difluor-1',1'-dimethyl-3'-(2'',2'',4'',4'',6'',6''-hexamethyl-3''-trimethylsilylcyclotrisilazan)-1'-yl)-3'-disilazan-1-yl)-2.2.4.4-tetramethyl-3-trimethylsilylcyclodisilazan (9). C₁₈H₅₆F₂N₆Si₉ (647.5), Ausbeute: 35.0 g (54%), Sdp. 135°C/0.01 mbar; MS: 646 (3) M⁺, 631 (100) [M-CH₃]⁺; ^1H -NMR: δ 0.04 (SiMe₃, (II), 9H), 0.14 (SiMe₂, d, 6H, t, $^5J_{\text{HF}} = 0.6$ Hz), 0.20 (SiMe₃, (I), 9H), 0.24 (SiMe₂, c, 6H), 0.25 (SiMe₂, b, 6H, t, $^5J_{\text{HF}} = 1.1$ Hz), 0.30 (SiMe₂, e, 12H), 0.42 (SiMe₂, a, 6H, t, $^5J_{\text{HF}} = 0.8$ Hz), 0.76 (NH, 1H), 0.85 (NH, 1H); ^{13}C -NMR: δ 2.32 (SiC₃, (II)), 2.55 (SiC₂, d, t, $^4J_{\text{CF}} = 1.0$ Hz), 4.14 (SiC₂, b, t, $^4J_{\text{CF}} = 1.9$ Hz), 4.64, 5.17 (SiC₂, c, SiC₃ (I)), 5.83 (SiC₂, a, t, $^4J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz), 5.85 (SiC₂, e); ^{19}F -NMR: δ 36.08 (SiF₂, d, $^3J_{\text{HF}} = 3.5$ Hz); ^{29}Si -NMR: δ -61.88 (SiF₂, t, $^1J_{\text{SiF}} = 221.0$ Hz), -11.66 (SiMe₂, d), -8.09 (SiMe₂, b, t, $^3J_{\text{SiF}} = 1.5$ Hz), -3.96 (SiMe₃ (I)), -3.80 (SiMe₃ (II)), -1.35 (SiMe₂, a, t, $^3J_{\text{SiF}} = 2.0$ Hz), -0.59 (SiMe₂, c), 4.01 (SiMe₂, e).



Verbindungen 10 und 11. Zu einer Lösung von 0.2 mol 2.2.4.4.6.6-Hexamethylcyclotrisilazan (**10**) in 200 ml *n*-Hexan bzw. von 0.05 mol **10** (**11**) in 100 ml *n*-Hexan werden unter Rühren bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Bei 20°C werden 0.2 bzw. 0.05 mol 1-Fluormethylsilyl-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (**3**) zugetropft. Nach dreistündigem Erhitzen unter Rückfluß wird das entstandene Lithiumfluorid entfernt und die Verbindungen **10** bzw. **11** destillativ gereinigt.

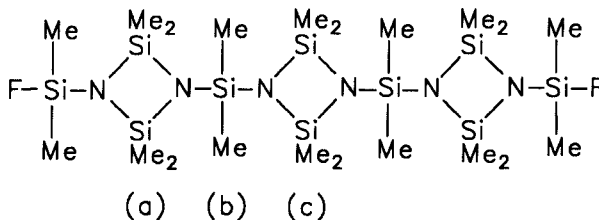


Methyl-bis(2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan-1-yl)silan (10). $C_{13}H_{24}N_6Si_7$ (418.1), Ausbeute: 36.6 g (38%), Sdp. 146°C/0.01 mbar; MS: 480 (11) M^+ , 465 (100) $[M-CH_3]^+$; 1H -NMR: δ 0.08 (SiMe₂, a, 12H), 0.26 (SiMe₂, b, c, 24H), 0.31 (SiHMe, 3H, d, $^3J_{HH} = 2.8$ Hz), 0.67 (NH, 4H), 4.72 (SiH, 1H, q, $^3J_{HH} = 2.8$ Hz); ^{13}C -NMR: δ 3.85 (SiC₂, a), 5.08 (SiHC, 5.22, 5.37, SiC₂, b, c); ^{29}Si -NMR: δ -28.01 (SiHMe, d, q, $^1J_{SiH} = 207.3$, $^2J_{SiH} = 7.0$ Hz), -4.95 (SiMe₂, b, c), -4.51 (SiMe₂, a).

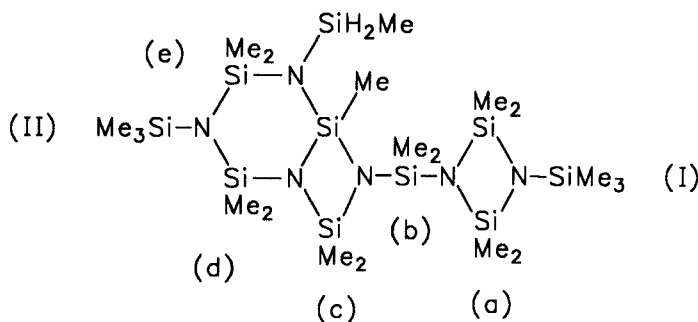


1.3-Bis[(2'.2'.4'.4'.6'.6'-hexamethylcyclotrisilazan-1'-yl)-methylsilyl]-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (11). $C_{20}H_{67}N_9Si_{11}$ (742.8), Ausbeute: 7.5 g (20%), Sdp. 207°C/0.01 mbar; MS: 726 (1) $[M-CH_3]^+$, MS: (FJ-Messung): 741 (100) M^+ ; 1H -NMR: δ -0.24-0.28 (SiMe₂, (a-e), 54H, SiMe, 6H), 0.59 (NH, 5H), 4.64 (SiH, 2H, q, $^3J_{HH} = 2.8$ Hz); ^{13}C -NMR: δ 2.62, 5.51 (SiC₂, (a-e), SiHC); ^{29}Si -NMR: δ -32.70 (SiHMe, d, $^1J_{SiH} = 204.0$ Hz), -5.36 (SiMe₂, e), -5.12 (SiMe₂, b, c), -4.58 (SiMe₂, a), 4.10 (SiMe₂, d).

Verbindungen 12 und 13. 0.1 mol 1.3-Bis(dimethylfluorsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (**5**) bzw. 1-Fluormethylsilyl-2.2.4.4.6.6-hexamethyl-3-trimethylsilylcyclotrisilazan (**6**) in 200 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit der äquimolaren Menge sec.-Butyllithium versetzt und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird vom Lithiumfluorid abgetrennt. Die Reinigung von **12** und **13** erfolgt unter Destillation.



2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-bis[(2.2.4.4-tetramethyl-3-(fluorodimethylsilyl)-1.3-diaza-2.4-disilacyclobutyl)-dimethylsilyl]-1.3-diaza-2.4-disilacyclobutane (12). $C_{20}H_{60}F_2N_6Si_{10}$ (703.6), Ausbeute: 31.1 g (87%), Sdp. 133°C/0.01 mbar; MS: 687 (100) $[M-CH_3]^+$; 1H -NMR: δ 0.00 (SiMe₂, b, 12H), 0.01 (SiMe₂F, 12H, d, $^3J_{HF}$ = 6.1 Hz), 0.26 (SiMe₂, c, 12H), 0.29 (SiMe₂, a, 24H); ^{13}C -NMR: δ 0.16 (SiC₂F, d, $^2J_{CF}$ = 9.9 Hz), 3.59 (SiC₂, b), 5.26 (SiC₂, a), 5.78 (SiC₂, c); ^{19}F -NMR: δ 27.30 (SiMe₂F, sept, $^3J_{HF}$ = 6.1 Hz); ^{29}Si -NMR: δ -20.11 (SiMe₂, b), -0.28 (SiMe₂F, d, $^1J_{SiF}$ = 271.1 Hz), -3.10 (SiMe₂, c), 4.33 (SiMe₂, a).



2.2.4.4.6.8-Heptomethyl-3-5-bis(trimethylsilyl)-1.3.5.7-tetraaza-2.4.6.8-tetrasilabicyclo[4.2.0]octan-7-yl(2'-2'.4'.4'-tetramethyl-3'-trimethylsilyl-cyclodisilazan-1'-yl)dimethylsilylan (13). $C_{20}H_{62}N_6Si_{10}$ (667.6), Ausbeute: 12.7 g (38%), Sdp. 157°C/0.01 mbar; MS: (FJ-Messung): 666 (20) M^+ , 651 (100) $[M-CH_3]^+$; 1H -NMR: δ 0.01 (SiMe₃, (I), 9H), 0.05 (1/2 SiMe₂, b, 3H), 0.06 (1/2 SiMe₂, b, 3H), 0.15 (1/2 SiMe₂, d, 3H), 0.16 (SiMe₃, (II), 9H), 0.17 (1/2 SiMe₂, d, 3H), 0.24 (1/2 SiMe₂, c, 3H), 0.25 (SiH₂Me, 3H, d, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz), 0.26 (1/2 SiMe₂, a, 6H), 0.28 (1/2 SiMe₂, a, 6H), 0.32 (1/2 SiMe₂, c, 3H), 0.36 (1/2 SiMe₂, c, 3H), 0.41 (1/2 SiMe₂, e, 3H), 0.41 (SiMe, 3H), 4.46 (SiH₂, 2H, q, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz); ^{13}C -NMR: δ -0.48 (SiH₂C), 2.38 (SiC₃, (I)), 4.17 (1/2 SiC₂, b), 4.21 (1/2 SiC₂, b), 4.60 (1/2 SiC₂, d), 4.66 (1/2 SiC₂, e), 4.86 (SiC₃, (II)), 5.00 (1/2 SiC₂, c), 5.55 (SiC), 5.62 (1/2 SiC₂, a), 5.66 (1/2 SiC₂, a), 5.66 (1/2 SiC₂, c), 7.06 (1/2 SiC₂, d), 7.20 (1/2 SiC₂, e); ^{29}Si -NMR: δ (-33.82 (SiH₂Me, t, q, $^1J_{SiH}$ = 200.8 Hz, $^2J_{SiH}$ = 7.3 Hz), -22.15 (SiMe), -20.75 (SiMe₂, b), -10.22 (SiMe₂, d), -6.24 (SiMe₂, e), -4.31 (SiMe₃, (I)), -1.05 (SiMe₃, (II)), 0.04 (SiMe₂, c), 3.24 (SiMe₂, a).

DANK

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

LITERATUR

1. S. D. Brewer und C. P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3888 (1948).
2. W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1011 (1968).
3. U. Klingebiel, *Inorganic Reactions and Methods*, **17**, 116 (1990).
4. K. Dippel, E. Werner und U. Klingebiel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **64**, 15 (1992).
5. S. Schaible, R. Riedel, E. Werner und U. Klingebiel, *Appl. Organomet. Chem.*, **7**, 53 (1993).
6. D. Seyferth und G. H. Wiseman, *J. Am. Ceram. Soc.*, C-132 (1984).
7. U. Klingebiel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **41**, 361 (1989).
8. U. Klingebiel, D. Enterling, D. Skoda und A. Meller, *J. Organomet. Chem.*, **135**, 167 (1977).
9. U. Klingebiel, D. Enterling und A. Meller, *Chem. Ber.*, **110**, 1277 (1977).
10. L. Skoda, U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **467**, 131 (1980).
11. K. Dippel und U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, **123**, 1817 (1990).
12. E. Werner, U. Klingebiel, F. Pauer, D. Stalke, R. Riedel und S. Schaible, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **596**, 35 (1991).