

Notiz zur Darstellung von Siloxazanringen durch Spaltungsreaktionen an Zinn-Stickstoff-Verbindungen

Herbert W. Roesky* und Bernhard Kutz

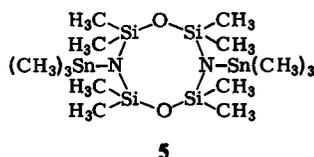
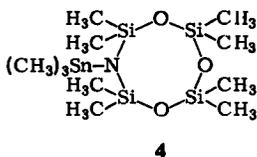
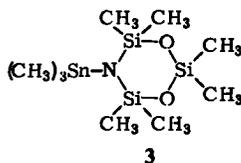
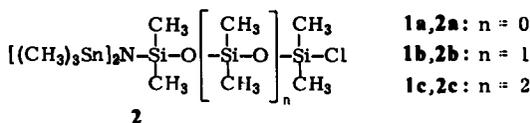
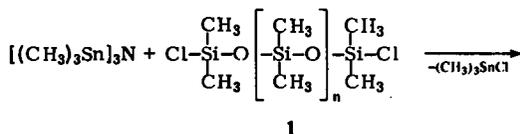
Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/M.,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50

Eingegangen am 30. März 1976

Cyclische Phosphor-Stickstoff-Verbindungen haben für die Synthese von Polymeren praktische Bedeutung erlangt¹⁾. Es ist bekannt, daß Ringsysteme, die abwechselnd aus Silicium- und Sauerstoff- oder Stickstoffatomen aufgebaut sind, sehr beständig sind²⁾. Eine vielseitige technische Verwendung haben Silicone gefunden. Uns interessierte, ob beide Systeme miteinander verknüpfbar sind und welche Eigenschaften der Verbindungen daraus resultieren.

Wegen der leichten Zugänglichkeit von chlorhaltigen Siliciumverbindungen³⁾ haben wir mit diesen zunächst Spaltungsreaktionen an Zinn-Stickstoff-Verbindungen durchgeführt, um Ringe mit einer oder zwei exocyclischen Zinn-Stickstoff-Bindungen zu erhalten. Tris(trimethylstannyl)-amin und die Siloxane **1a–c** reagieren unter den angegebenen Bedingungen zunächst zu den Monosubstitutionsprodukten **2a–c**. Durch überschüssiges $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ wird das zweite Chloratom z. B. in **2a** nicht ersetzt. Bei Temperaturen um 200°C cyclisieren **2a–c** zu **3, 4** und **5**. Mit zunehmender Kettenlänge von **2** muß dazu länger und höher erhitzt werden.

Die so gewonnenen siliciumhaltigen Ringverbindungen lassen sich nicht mit Hexafluorocyclotri(λ^5 -phosphazen) unter $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ -Abspaltung verknüpfen. Die Reaktionsfolge wurde deshalb

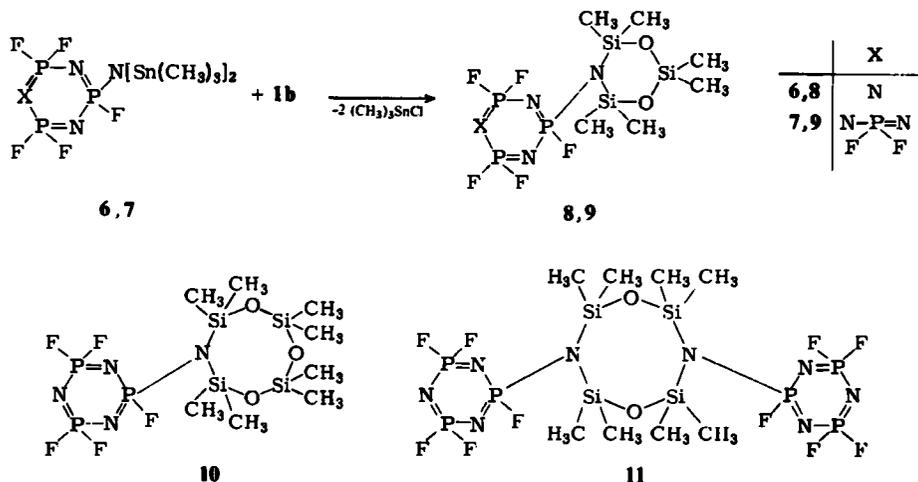


¹⁾ H. R. Allcock, Phosphorus Nitrogen Compounds, Academic Press, New York 1972.

²⁾ U. Wannagat, Chem.-Ztg. **97**, 105 (1973).

³⁾ W. J. Patnode und D. F. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 358 (1946).

umgekehrt und von den cyclo(λ^5 -phosphazeny)-substituierten Stannylaminen^{4,5)} **6** und **7** ausgegangen. Diese setzen sich mit **1a**–**c** zu den Verbindungen **8**–**11** um, in denen Siloxazanringe⁶⁾ durch Cyclo(λ^5 -phosphazeny)-Ringe substituiert sind.



Die Verbindungen mit Silicium im Sechsering sind farblose, klare und spröde Kristalle, die leicht sublimieren. Von den achtgliedrigen Siliciumheterocyclen ist nur **11** kristallin. **4**, **5** und **10** sind farblose, klare Flüssigkeiten, von denen Verbindung **5** durch ihre relativ hohe Viskosität auffällt.

Kernresonanzspektren

Wie erwartet^{7,8)} sind in den ¹H-NMR-Spektren von **2a**–**c** die Signale der einzelnen Dimethylsilylgruppen zu tieferen Feldstärken verschoben, wenn sie näher am elektronenziehenden Substituenten Chlor sitzen. In **8**–**11** sind die Signale der dem Stickstoffatom benachbarten Silylgruppen mit ca. 1 Hz aufgespalten. Beim ¹⁹F-Entkopplungsexperiment fallen beide Peaks zu einem Singulett zusammen. Demnach sollte es sich um eine ¹H-¹⁹F-Raumkopplung handeln. Eine through-bond-Wechselwirkung scheidet aus, da sonst zusätzlich eine ¹H-³¹P-Kopplung auftreten müßte, deren Kopplungskonstante größer sein sollte als der für $J_{H,^{19}F}$ gefundene Wert.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten und heiß zusammengesetzten Geräten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

¹⁹F-NMR- und ¹H-NMR-Spektren: Varian-Gerät XL-100, CFC₃ bzw. (CH₃)₄Si als innerer Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph 157 (Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen in CH₂Cl₂-Lösung zwischen NaCl-Platten: Intensitäten: sst = sehr stark,

⁴⁾ H. W. Roesky und H. Wiezer, Chem. Ber. **106**, 280 (1973).

⁵⁾ H. W. Roesky und E. Janßen, Chem. Ber. **108**, 2531 (1975).

⁶⁾ C. R. Krüger und E. G. Rochow, Angew. Chem. **74**, 491 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 455 (1962).

⁷⁾ G. Engelhardt, J. Organomet. Chem. **11**, 243 (1968).

⁸⁾ G. Engelhardt, H. Jancke, M. Mägi, T. Pekk und E. Lippmaa, J. Organomet. Chem. **28**, 293 (1971).

st = stark, m = mittel, s = schwach). — Massenspektren: Gerät CH 7 der Firma Varian. In den Massenspektren beobachtet man eine Vielzahl von Fragment-Ionen. Für einige wird eine mögliche, plausible Deutung angegeben.

1-[Bis(trimethylstannyl)amino]-3-chlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (2a): Zu 6.1 g (0.03 mol) **1a** in 50 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemp. unter Rühren 15.2 g (0.03 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ in 50 ml CH_2Cl_2 getropft. Danach wird ca. 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung zieht man i. Ölpumpenvak. ab und destilliert den Rückstand. Ausb. 12.4 g (81%), Sdp. 72–73°C/0.1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3SiCl $\delta = -0.43$, CH_3SiN -0.11 , CH_3Sn -0.26 ppm, $J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 56.4$, $J(^1\text{H-}^{117}\text{Sn}) = 54.0$ Hz. — IR (kapillar zwischen NaCl-Platten): 2970 st, 2910 m, 1710 s, 1620 s, 1415 m, 1265 sst, 1210 m, 1195 m, 1050 sst, 945 sst, 865 st, 830 sst, 810 sst, 780 sst, 720 st, 695 st, 675 st, 665 cm^{-1} st.

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{ClNOSi}_2\text{Sn}_2$ (509.3) Ber. C 23.58 H 5.93 Cl 6.96 N 2.75
Gef. C 23.6 H 5.8 Cl 6.8 N 2.9

1-[Bis(trimethylstannyl)amino]-5-chlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan (2b): 11.4 g (0.04 mol) **1b** und 20.3 g (0.04 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ werden analog **2a** umgesetzt. Ausb. 15.1 g (71%), Sdp. 85–86°C/0.1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3SiCl $\delta = -0.44$, CH_3SiO -0.12 , CH_3SiN -0.07 , CH_3Sn -0.23 ppm, $J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 56.2$, $J(^1\text{H-}^{117}\text{Sn}) = 54.0$ Hz. — IR (kapillar zwischen NaCl-Platten): 2970 st, 2900 m, 2380 s, 1710 s, 1450 s, 1415 s, 1265 sst, 1195 m, 1085 sst, 1040 sst, 1000 st, 865 st, 800 sst, 780 sst, 725 st, 690 st, 670 cm^{-1} m.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{ClNO}_2\text{Si}_3\text{Sn}_2$ (582.5) Ber. C 24.74 H 6.23 Cl 5.91 N 2.40
Gef. C 24.8 H 6.2 Cl 5.8 N 2.4

1-[Bis(trimethylstannyl)amino]-7-chlor-1,1,3,3,5,5,7,7-octamethyltetrasiloxan(2c): 7.0 g (0.02 mol) **1c** und 10.2 g (0.02 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ werden analog **2a** umgesetzt, jedoch mit folgenden Änderungen: als Lösungsmittel CCl_4 , 10 h unter Rückfluß kochen. Ausb. 5.8 g (44%), Sdp. 103–105°C/0.1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3SiCl $\delta = -0.44$, CH_3SiO -0.13 , CH_3SiO -0.09 , CH_3SiN -0.07 , CH_3Sn -0.24 ppm, $J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 56.2$, $J(^1\text{H-}^{117}\text{Sn}) = 54.1$ Hz. — IR (kapillar zwischen NaCl-Platten): 2970 m, 2910 m, 1450 s, 1415 s, 1265 sst, 1195 m, 1075 sst, 1035 sst, 940 sst, 965 m, 810 sst, 780 st, 720 m, 700 cm^{-1} m.

$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{ClNO}_3\text{Si}_4\text{Sn}_2$ (657.6) Ber. C 25.57 H 6.43 Cl 5.39 N 2.13
Gef. C 25.6 H 6.3 Cl 5.4 N 2.1

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-5-trimethylstannyl-1,3-dioxa-5-aza-2,4,6-trisilacyclohexan (3): 9.9 g (17 mmol) **2b** werden in einem Kolben mit aufgesetzter Mikrodestillationsapparatur unter Rühren im Ölbad bei Normaldruck erhitzt. Mit $^1\text{H-NMR}$ -Messungen vergewissert man sich über den Fortlauf der Reaktion. Man erhitzt und rührt so lange, bis im Spektrum die Signale der Ausgangsverbindung nicht mehr zu sehen sind. Statt dessen erscheinen die Signale von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und des neuen Produktes. Die Temperatur kann bis 265°C gesteigert werden, wobei dann auch das abgespaltene $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ überdestilliert. Die Reaktion ist bei 220°C nach ca. 2 h beendet. Leichter flüchtige Zersetzungsprodukte und Reste des $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ werden i. Ölpumpenvak. abgesaugt und der Rückstand bei 0.1 Torr destilliert. **3** kristallisiert schon in der Destillationsapparatur aus und kann durch Sublimation bei 40°C/0.1 Torr weiter gereinigt werden. Ausb. 2.9 g (44%), Schmp. 36°C, Sdp. 53°C/0.1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3SiO $\delta = -0.10$, CH_3SiN -0.12 , CH_3Sn -0.32 ppm, $J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 57.1$, $J(^1\text{H-}^{117}\text{Sn}) = 54.4$ Hz. — IR (CH_2Cl_2 -Lösung zwischen NaCl-Platten): 3100 s, 2970 m, 1610 s, 1430 s, 1260 sst, 1200 s, 1155 s, 1025 sst, 995 sst, 950 m, 900 st, 880 m, 865 m, 825 sst, 810 sst, 785 st, 750 sst, 715 st, 680 cm^{-1} m. — MS: $m/e = 384$ (M^+ , 1%), 369 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 29), 339 (2), 323 (3),

206 (100), 190 ((CH₃)₆Si₃NO₂, 34), 165 ((CH₃)₃Sn, 46), 150 ((CH₃)₂Sn, 7), 135 (CH₃Sn, 16), 120 (Sn, 8), 87 (3), 73 (17), 59 (CH₃SiO, 3), 58 ((CH₃)₂Si, 3), 44 (OSi, 9), 43 (CH₃Si, 6).

C₉H₂₇NO₂Si₃Sn (384.3) Ber. C 28.13 H 7.08 N 3.64

Gef. C 28.3 H 7.0 N 3.6

Mol.-Masse 340 (osmometr. in Chloroform)

2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-7-trimethylstannyl-1,3,5-trioxa-7-aza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (4): 4.7 g (7.1 mmol) **2c** werden analog **3** behandelt. Nach ca. 10 h bei 250 °C ist die Reaktion beendet. Ausb. 1.2 g (36%), Sdp. 63–65 °C/0.1 Torr.

¹H-NMR: CH₃SiO δ = -0.07, CH₃SiN -0.14, CH₃Sn -0.34 ppm, J(¹H-¹¹⁹Sn) = 57.0, J(¹H-¹¹⁷Sn) = 54.5 Hz. - IR (kapillar zwischen NaCl-Platten): 2960 st, 2910 m, 1445 s, 1415 s, 1265 sst, 1180 m, 1070 sst, 1025 sst, 955 st, 940 st, 900 m, 890 m, 860 m, 810 sst, 780 st, 760 m, 735 m, 695 m, 660 cm⁻¹ m. - MS: m/e = 459 (M⁺, 0.1%), 444 (M⁺ - CH₃, 89), 428 (2), 414 (3), 369 ((CH₃)₅SnSi₄NO₃, 5), 327 ((CH₃)₇SnSi₂NO₂, 4), 297 ((CH₃)₃SnSi₂NO₂, 2), 279 ((CH₃)₇Si₄NO₃, 83), 263 ((CH₃)₇Si₄NO₂, 61), 248 ((CH₃)₆Si₄NO₂, 16), 234 ((CH₃)₄Si₄NO₃, 2), 207 ((CH₃)₅Si₃O₃, 4), 206 ((CH₃)₄Si₃NO₃, 3), 191 ((CH₃)₃Si₃NO₃, 10), 165 ((CH₃)₃Sn, 100), 150 ((CH₃)₂Sn, 135 (CH₃Sn, 10), 120 (Sn, 1), 73 ((CH₃)₃Si, 42).

C₁₁H₃₃NO₃Si₄Sn (458.4) Ber. C 28.82 H 7.25 N 3.05

Gef. C 28.8 H 7.1 N 3.1 Mol.-Masse 410 (kryoskop. in Benzol)

2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-3,7-bis(trimethylstannyl)-1,5-dioxa-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (5): 8.5 g (17 mmol) **2a** werden analog **3** behandelt. Obwohl die Reaktion erst ab 160 °C einsetzt, sollten höhere Temperaturen als 180 °C vermieden werden, da sonst die Bildung von Beiprodukten überhand nimmt. Nach ca. 10 h und 170 °C läßt man abkühlen, zieht i. Ölpumpenvak. ab und destilliert 2 mal fraktioniert. Ausb. 0.7 g (13%), Sdp. 78–82 °C/0.1 Torr.

¹H-NMR: CH₃Si δ = -0.10, CH₃Sn -0.30 ppm, J(¹H-¹¹⁹Sn) = 56.5, J(¹H-¹¹⁷Sn) = 54.4 Hz. - IR (kapillarer Film zwischen NaCl-Platten): 2970 m, 2910 m, 1410 s, 1260 sst, 1195 m, 1160 m, 1095 s, 1060 sst, 960 sst, 940 st, 915 st, 875 st, 820 sst, 800 sst, 775 sst, 760 st, 735 m, 705 m, 680 m, 655 cm⁻¹ m. - MS: m/e = 622 (M⁺, 0.3%), 607 (M⁺ - CH₃, 4), 577 (1), 477 (3), 443 (24), 427 ((CH₃)₉SnSi₄N₂O, 9), 411 ((CH₃)₉SnSi₄N₂O, 2), 397 ((CH₃)₇SnSi₄N₂O, 4), 381 ((CH₃)₇SnSi₄N₂O, 2), 367 ((CH₃)₅SnSi₄N₂O, 1), 279 ((CH₃)₅Si₄NO₃, 24), 263 ((CH₃)₇Si₄NO₂, 33), 247 ((CH₃)₅Si₄N₂O, 14), 233 ((CH₃)₅Si₄NO₂, 2), 206 ((CH₃)₆Si₃O₂, 4), 165 ((CH₃)₃Sn, 100), 150 ((CH₃)₂Sn, 8), 135 (CH₃Sn, 28), 120 (Sn, 6), 74 ((CH₃)₂SiO, 6), 73 ((CH₃)₃Si, 22), 59 (CH₃SiO, 3).

C₁₄H₄₂N₂O₂Si₄Sn₂ (620.2) Ber. C 27.11 H 6.82 N 4.51

Gef. C 26.2 H 6.4 N 4.5

Mol.-Masse 560 (osmometr. in Chloroform)

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-5-(pentafluor-1,3,5,2,2⁵,4λ⁵,6λ⁵-triazatriphosphorin-2-yl)-1,3-dioxa-5-aza-2,4,6-trisilacyclohexan (8): Zu 5.7 g (0.01 mol) **6** in 30 ml CH₂Cl₂ wird unter Rühren 2.7 g (0.01 mol) **1b**, mit CH₂Cl₂ verdünnt, getropft. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß wird i. Ölpumpenvak. abgesaugt und der Rückstand mehrmals bei 45 °C/0.1 Torr sublimiert. Ausb. 3.2 g (71%), Schmp. 64 °C.

¹H-NMR: CH₃SiN δ = -0.42 ppm, J(¹H-¹⁹F) = 0.7 Hz⁹⁾, CH₃SiO δ = -0.17 ppm. - ¹⁹F-NMR: PF₂ δ = 70, PF 41 ppm, J_{P-F(PF₂)} = 900, J_{P-F(PF)} = 900 Hz. - IR (CH₂Cl₂-Lösung zwischen NaCl-Platten): 3040 s, 2960 m, 2000 s, 1630 s, 1550 s, 1420 s, 1290 sst, 1265 sst, 1050 sst, 1010 sst, 985 st, 945 sst, 865 sst, 840 sst, 820 sst, 790 m, 740 sst, 715 st, 690 cm⁻¹ m. - MS: m/e = 450 (M⁺, 4%), 435 (M⁺ - CH₃, 42), 381 (3), 377 (5), 359 (4), 339 (4), 335 (4), 299 (5), 285 (8), 271

⁹⁾ Eine Aufspaltung in gleicher Größenordnung wird auch bei den cyclophosphazenen-substituierten siliciumhaltigen Ringen gefunden: H. W. Roesky und B. Kuhlz, Chem. Ber. **108**, 2536 (1975).

(11), 246 ($P_3N_3F_5NH_2$, 100), 230 ($P_3N_3F_5$, 89), 227 ($P_3N_3F_4NH_2$, 12), 207 (16), 197 ($P_3N_3F_4$, 13), 193 (10), 191 (4), 181 (2), 171 (7), 152 (P_2NF_4 , 8), 147 ($P_2N_2F_3$, 26), 137 (5), 135 (9), 133 (P_2NF_3 , 7), 131 ($(CH_3)_3Si_2NO$, 11), 119 (4), 114 (P_2NF_2 , 18), 107 (7), 103 ($PNSi(CH_3)_2$, 6), 96 (3), 77 ($(CH_3)_2SiF$, 17), 73 ($(CH_3)_3Si$, 34), 69 (PF_2 , 39), 64 (PNF , 10), 60 (13), 58 ($(CH_3)_2Si$, 15), 50 (PF , 10), 47 (SiF , 25), 43 (CH_3Si , 47).

$C_6H_{18}F_5N_4O_2P_3Si_3$ (450.4) Ber. C 16.00 H 4.03 F 21.09 N 12.44 P 20.63
Gef. C 16.0 H 3.9 F 21.7 N 12.4 P 20.6
Mol.-Masse 465 (osmometr. in Chloroform)

5-(Heptafluor-1,3,5,7,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 -tetraazatetraphosphocin-2-yl)-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-1,3-dioxo-5-aza-2,4,6-trisilacyclohexan (9): 13.1 g (0.02 mol) 7 und 5.5 g (0.02 mol) 1b werden mit CCl_4 verdünnt und 24 h gekocht. Nach dem Abdestillieren des CCl_4 erhitzt man ca. 6 h auf 120°C. Die erkaltete Reaktionsmischung wird i. Ölpumpenvak. abgezogen. Durch mehrmaliges Sublimieren des Rückstandes bei 50–60°C/0.1 Torr erhält man 9. Ausb. 1.8 g (17%). Schmp. 42–43°C.

1H -NMR: CH_3SiO δ = -0.17, CH_3SiN -0.42 ppm, $J(^1H-^{19}F)$ = 0.6 Hz. - IR (CH_2Cl_2 -Lösung zwischen NaCl-Platten): 3050 s, 2970 m, 2020 s, 1400 sst, 1265 sst, 1050 sst, 1010 st, 990 sst, 970 st, 950 sst, 900 m, 860 sst, 820 sst, 780 st, 750 sst, 715 st, 685 cm^{-1} m. - MS: m/e = 533 (M^+ , 2%), 518 ($M^+ - CH_3$, 9), 459 (4), 441 (4), 419 (1), 385 ($P_4N_4F_7NSi(CH_3)_2$, 6), 329 ($P_4N_4F_7NH_2$, 100), 313 ($P_4N_4F_7$, 94), 310 ($P_4N_4F_6NH_2$, 11), 280 ($P_4N_3F_6$, 4), 271 (4), 235 (6), 230 ($P_3N_3F_5$, 12), 216 ($P_3N_2F_5$, 6), 207 (9), 192 (4), 171 (4), 167 (3), 163 (2), 152 (P_2NF_4 , 9), 135 (4), 131 (4), 114 (P_2NF_2 , 6), 107 (PF_4 , 5), 74 ($(CH_3)_2SiO$, 11), 69 (PF_2 , 32), 45 (PN, 24), 44 (SiO , 22).

$C_6H_{18}F_7N_5O_2P_4Si_3$ (533.4) Ber. C 13.51 H 3.40 F 24.93 N 13.13 P 23.22
Gef. C 13.6 H 3.4 F 24.7 N 13.1 P 23.2
Mol.-Masse 534 (osmometr. in Chloroform)

2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-7-(pentafluor-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triazatriphosphorin-2-yl)-1,3,5-trioxa-7-aza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (10): 3.5 g (0.01 mol) 1c und 5.7 g (0.01 mol) 6 werden entsprechend 2a behandelt. Jedoch mit folgender Änderung: ca. 1 Woche Rückfluß bei Kontrolle durch NMR-Messungen. Ausb. 1.1 g (21%). Sdp. 54–56°C/0.1 Torr.

1H -NMR: CH_3SiO δ = -0.14, CH_3SiN -0.42, $J(^1H-^{19}F)$ = 1.1 Hz. - IR (kapillar zwischen NaCl-Platten): 2970 m, 2900 s, 2000 s, 1630 s, 1450 s, 1415 s, 1290 sst, 1265 sst, 1200 s, 1105 sst, 1060 sst, 1030 sst, 1010 sst, 990 m, 945 sst, 880 sst, 865 sst, 840 sst, 815 sst, 755 s, 745 m, 720 s, 700 m, 670 cm^{-1} s. - MS: m/e = 524 (M^+ , 1%), 509 ($M^+ - CH_3$, 100), 495 (2), 435 (1), 422 (2), 418 (4), 396 (1), 301 (1), 283 (2), 264 ($(CH_3)_4Si_4NO_3$, 1), 247 (3), 246 ($P_3N_3F_5NH_2$, 2), 239 (2), 230 ($P_3N_3F_5$, 2), 219 ($(CH_3)_3Si_3NO$, 2), 215 (2), 207 (6), 191 (2), 165 (2), 163 (2), 159 ($(CH_3)_3Si_3NO$, 2), 155 (2), 151 (2), 137 (2), 126 (2), 122 (2), 114 (P_2NF_2 , 1), 81 (7), 74 ($(CH_3)_2SiO$, 5), 73 ($(CH_3)_3Si$, 24), 69 (PF_2 , 2), 60 (SiO_2 , 13), 59 (CH_3SiO , 4), 47 (SiF , 10).

$C_8H_{24}F_5N_4O_3P_3Si_4$ (524.5) Ber. C 18.31 H 4.61 F 18.11 N 10.68 P 17.71
Gef. C 18.1 H 4.4 F 18.0 N 10.6 P 17.5
Mol.-Masse 530 (kryoskop. in Benzol)

2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-3,7-bis(pentafluor-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triazatriphosphorin-2-yl)-1,5-dioxo-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (11): 11.5 g (0.02 mol) 6 und 4.0 g (0.02 mol) 1a werden in 50 ml CCl_4 ca. 3 d unter Rückfluß gekocht. Nach dem Absaugen destilliert man i. Ölpumpenvak. Aus der Fraktion von 85–110°C läßt sich 11 durch mehrmaliges Umsublimieren bei 80°C/0.1 Torr gewinnen. Ausb. 1.4 g (18%), Schmp. 85–86°C.

1H -NMR: δ = -0.45 ppm, $J(^1H-^{19}F)$ = 0.8 Hz. - IR (CH_2Cl_2 -Lösung zwischen NaCl-Platten): 3040 m, 2970 m, 2700 s, 2320 s, 2000 s, 1620 s, 1550 s, 1425 m, 1290 sst, 1270 sst, 1100 m, 1080 st, 1050 sst, 1010 st, 990 m, 950 sst, 890 sst, 870 st, 840 st, 820 st, 750 sst, 710 st, 670 cm^{-1} m. -

MS: $m/e = 752 (M^+, 0.1 \%), 737 (M^+ - CH_3, 100), 721 (3), 663 (2), 646 (4), 642 (7), 627 (1), 608 (3), 547 (3), 543 (2), 510 (4), 450 (2), 436 (13), 381 (7), 375 (4), 361 (10), 303 (3), 283 (8), 246 (P_3N_3F_5NH_2, 17), 230 (P_3N_3F_5, 16), 227 (P_3N_3F_4NH_2, 4), 197 (4), 193 (2), 181 (3), 155 (5), 151 (6), 131 ((CH_3)_3Si_2NO, 4), 126 (3), 122 (3), 119 (3), 114 (P_2NF_2, 5), 81 (11), 77 ((CH_3)_2SiF, 27), 74 ((CH_3)_2SiO, 5), 73 ((CH_3)_3Si, 5), 69 (PF_2, 21), 60 (SiO_2, 11), 59 (CH_3SiO, 3), 50 (PF, 5), 47 (SiF, 8).$

$C_8H_{24}F_{10}N_8O_2P_6Si_4$ (752.5) Ber. C 12.77 H 3.21 F 25.24 N 14.89 P 24.69

Gef. C 13.1 H 3.3 F 25.0 N 14.7 P 24.5

Mol.-Masse 737 (osmometr. in Chloroform)

[133/76]