

Reaktionen des 1-Lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazans mit Silicium-Fluor-Verbindungen

Uwe Klingebiel*, Detlef Enterling und Anton Meller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 30. Juni 1976

Mono- und dilithiiertes 2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazan (**2**, **9**) reagieren mit Siliciumtetrafluorid oder mit Difluordiorganylsilanen des Typs $RR'SiF_2$ ($R = F, H, CH_3, C_6H_5$; $R' = CH_3, C_6H_5$) unter LiF-Abspaltung zu den Cyclotrisilazanen **3–8**, **10** und **11**. Die di- und trisubstituierten Verbindungen **12–14** sind in der Reaktion von **2** mit CH_3HSiF_2 sowie CH_3SiF_3 im Molverhältnis 1:1 erhältlich. Ringverknüpfungen über eine Siliciumbrücke gelingen durch Umsetzung der SiF-substituierten Cyclotrisilazane mit Lithium-*tert*-butylamid (**15**) sowie durch Umsetzung dieser Verbindungen mit einem weiteren mol eines lithiierten Cyclotrisilazanes (**16**). Die Massen-, 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

Reactions of Lithio-hexamethylcyclotrisilazane with Silicon-Fluoro Compounds

1-Mono- and 1,3-dilithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazane (**2**, **9**) react with silicon tetrafluoride or difluordiorganylsilanes $RR'SiF_2$ ($R = F, H, CH_3, C_6H_5$; $R' = CH_3, C_6H_5$) under LiF-elimination to give the cyclotrisilazanes **3–8**, **10**, and **11**. The di- and trisubstituted compounds **12–14** are obtained by the reaction of **2** with CH_3HSiF_2 and CH_3SiF_3 in a molar ratio of 1:1. Ring coupling by a silicon bridge is achieved by the reaction of SiF-substituted cyclotrisilazanes with lithium *tert*-butylamide (**15**), or by the reaction of these compounds with two moles of a lithiocyclotrisilazane (**16**). The mass, 1H -, and ^{19}F n.m.r. spectra of the compounds are reported.

Das Reaktionsverhalten von 2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazan (**1**) sowie von dessen Lithiumsalzen wurde in den letzten Jahren von mehreren Arbeitsgruppen untersucht^{1–6}). Aufgrund der leichten Spaltbarkeit von Si–N-Bindungen führten Umsetzungen dieses Cyclotrisilazans mit den meisten Reaktionspartnern zu säure- bzw. basenkatalysierten Spaltungen des Si–N-Ringerüstes unter Bildung von acyclischen Verbindungen⁴) oder auch zu Ringerweiterungen und -kontraktionen^{3,6}). In der Reaktion von **1** mit Dichlorphenylboran gelang Nöth und Mitarbb.⁵) die Darstellung von Silaborazinen. Mit Chlorsilanen, außer mit Trialkylchlorsilanen¹), zeigt **1** im Gegensatz zu den N-alkylierten Cyclotrisilazanen⁷) ebenfalls Ringspaltungsreaktionen^{2–4}). Ein völlig unter-

¹) W. Fink, *Angew. Chem.* **73**, 467 (1961).

²) Monsanto Co. (Erf. W. Fink), DBP 1187615 (25. Febr. 1965) [*C. A.* **63**, 9986e (1965)].

³) L. W. Breed, W. L. Budde und R. L. Elliot, *J. Organomet. Chem.* **6**, 676 (1966).

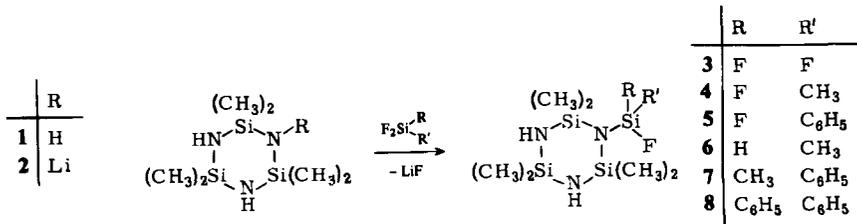
⁴) U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, *J. Organomet. Chem.* **7**, 203 (1967).

⁵) H. Nöth, W. Timhof und T. Taeger, *Chem. Ber.* **107**, 3113 (1974).

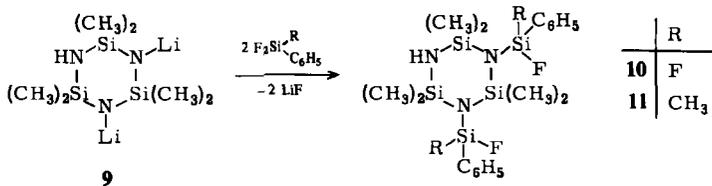
⁶) W. Fink, *Angew. Chem.* **78**, 803 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 760 (1966).

⁷) U. Wannagat und V. Paul, *Monatsh. Chem.* **105**, 1240 (1974).

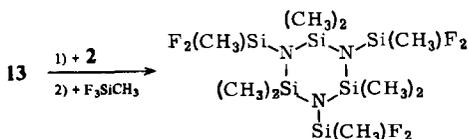
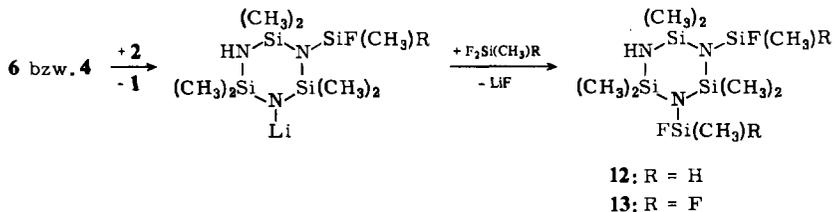
schiedliches Reaktionsverhalten beobachteten wir nun bei der Umsetzung von Silicium-Fluor-Verbindungen mit dem lithiierten Hexamethylcyclotrisilazan-Ring. In Diethyl- oder Petrolether entstehen bei Umsetzungen im Molverhältnis 1:1 unter LiF-Bildung die monosilylsubstituierten Cyclotrisilazane 3–8.



In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit erfolgt bei allen Verbindungen 3–8 langsame Hydrolyse. In analoger Reaktion sind im Molverhältnis 1:2 aus dem dilithiierten Cyclotrisilazan 9 die disilylsubstituierten Derivate 10, 11 erhältlich, die in ihren chemischen Eigenschaften den monosubstituierten Derivaten vergleichbar sind.

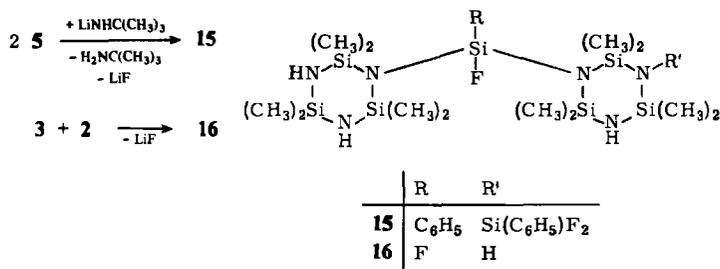


Ein weiterer Darstellungsweg von di- und trisilylsubstituierten Cyclotrisilazanen wurde unter variierten Reaktionsbedingungen (erhöhte Temperatur) in der Umsetzung von 1-Lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (2) mit (Fluorsilyl)cyclotrisilazanen im Molverhältnis 1:1 gefunden. Hier bewirkt der –I-Effekt einer SiF-Gruppierung eine Aktivierung des Ringsystems, so daß noch unverbrauchtes Lithiumsalz unter Rückbildung des reinen Hexamethylcyclotrisilazans 1 sowohl den mono- als auch disubstituierten Ring lithiiert, die ihrerseits mit noch nicht umgesetztem Fluorsilyl-Derivat



unter Mehrfachsubstitution in Reaktion treten. Auf diese Weise konnten die Verbindungen 12–14 dargestellt werden.

Eine Umlithiierung von Fluorsilyl-substituierten Cyclotrisilazanderivaten unter nachfolgender Reaktion mit dem substituierten Ring ist mit Lithiumsalzen von Alkylaminen zu beobachten. In der Reaktion von Lithium-*tert*-butylamid mit einem $C_6H_5SiF_2$ -substituierten Ring (5) tritt nicht die zu erwartende Substitutionsreaktion unter LiF-Abspaltung, sondern eine Ringkopplung über eine Si-Brücke zu 15 mit gleichzeitiger Bildung von *tert*-Butylamin ein. Ähnlich geartete Ringverknüpfungen können auch in Umsetzungen von Cyclotrisilazanderivaten mit Lithio-hexamethylcyclotrisilazan 2 durchgeführt werden (z. B. 3 + 2 → 16).



Tab.: Chemische Verschiebungen δ^1H , $\delta^{19}F$ und Kopplungskonstanten J_{HF} der dargestellten Verbindungen^{a)}

Verb.	δ^1H [ppm] ^{b)}	$\delta^{19}F$ [ppm] ^{c)}	$\delta^{29}Si$ [ppm] ^{d)}	J_{HF} [Hz]	$^1J_{SiF}$ [Hz] ($^3J_{SiF}$ [Hz])
3	-0.12 $Si(CH_3)_2$ -0.27 $N[Si(CH_3)_2]_2$ -0.9 NH	-21.6	-2.7 SiN_2 -1.8 Si_2N +85.2 SiF_3	0.7	209
4	-0.10 $Si(CH_3)_2$ -0.24 $N[Si(CH_3)_2]_2$ -0.32 $SiCH_3$ -0.8 NH	-40.2		0.85 5.1	
5	-0.14 $Si(CH_3)_2$ -0.21 $N[Si(CH_3)_2]_2$ -0.9 NH -7.6 C_6H_5	-33.9		0.85	
6	-0.09 $Si(CH_3)_3$ -0.22 $N[Si(CH_3)_2]_2$ -0.31 $SiCH_3$ ^{e)} -0.8 NH -4.78 SiH	-20.9		1.3 6.5 60.5	
7	-0.12 $Si(CH_3)_2$ -0.16 $N[Si(CH_3)_2]_2$ -0.51 $SiCH_3$ -0.8 NH -7.5 C_6H_5	-25.3		1.0 7.2	
8	-0.07 $N[Si(CH_3)_2]_2$ -0.15 $Si(CH_3)_2$ -0.9 NH -7.6 C_6H_5	-22.7		1.0	

Tab. (Fortsetzung)

Verb.	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^{b)}	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm] ^{c)}	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm] ^{d)}	J_{HF} [Hz]	$^1J_{\text{SiF}}$ [Hz] ($^3J_{\text{SiF}}$ [Hz])
10	-0.19 N[Si(CH ₃) ₂] ₂	-34.8		0.8	
	-0.37 Si(CH ₃) ₂			1.1	
	-7.6 C ₆ H ₅				
11	-0.33 Si(CH ₃) ₂	-27.0		0.5	
	-0.37 N[Si(CH ₃) ₂] ₂				
	-0.48 SiCH ₃			7.3	
	-1.0 NH				
12	-7.5 C ₆ H ₅				
	-0.23 N[Si(CH ₃) ₂] ₂	-19.9			
	-0.34 SiCH ₃ ^{e)}		+2.0 Si ₂ N		282 (±1)
	-0.38 Si(CH ₃) ₂		+7.2 SiN ₂	6.7	
	-0.9 NH		+10.4 SiHF	0.5	(2.4)
-4.8 SiH			59.0		
13	-0.26 N[Si(CH ₃) ₂] ₂	-41.4	+0.7 Si ₂ N	1.1	270 (±1)
	-0.36 SiCH ₃		+8.6 SiN ₂	5.0	(2.9)
	-0.40 Si(CH ₃) ₂		+32.7 SiF	0.8	
	-0.9 NH				
14	-0.41 SiCH ₃	-43.2	+1.3 SiN	5.2	272 (±1)
	-0.44 Si(CH ₃) ₂		+32.2 SiF	1.0	(2.9)
15	-0.13 Si(CH ₃) ₂	-40.7			
	-0.20 ^{f)}				-40.8
	-0.9 NH				
	-7.6 C ₆ H ₅				
16	-0.09 Si(CH ₃) ₂	-43.8			
	-0.29 N[Si(CH ₃) ₂] ₂			0.8	

a) Als 30proz. Lösungen in CH₂Cl₂ vermessen.

b) TMS interner Standard.

c) C₆F₆ interner Standard.

d) TMS interner Standard, 70proz. Lösung in C₆F₆.

e) $^3J_{\text{HSiCH}} = 2.2$ Hz.

f) Überlagerte Multipletts.

Die im Cyclotrisilazansystem charakteristischen, relativ lagekonstanten IR-Absorptionen⁸⁾ sollten aufgrund ihrer Intensität wie folgt zuzuordnen sein: Im Bereich von ca. 3410 cm⁻¹ $\nu(\text{N}-\text{H})$; 2960 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$; 2900 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$; 2175 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{H})$; 1440, 1405 $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$; 1260 $\delta_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$; 1160 $\gamma(\text{NH})$; 945 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{N}-\text{Si})$; 880 $\nu(\text{Si}-\text{F})$; 795 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{C})$; 680 $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{C})$; 620 $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{N}-\text{Si})$.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$ sowie J_{HF} sind in der Tabelle aufgeführt. Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung treten die zu erwartenden Multipletts auf. Für die Verbindungen 3, 12–14 wurden auch die ²⁹Si-NMR-Spektren aufgenommen. In 12 zeigt das ¹⁹F-Spektrum das Vorliegen von Konformeren an und das ²⁹Si-NMR-Spektrum die Si-H-Kopplungen $J_{\text{SiH}} = 235 (\pm 1)$ und $^2J_{\text{SiH}} = 7.3$ Hz.

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

⁸⁾ H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 298, 223 (1959).

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. — Massenspektren: CH 5 Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Peaks über $m/e = 100$ mit mehr als 5%, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität). — ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. — ^{29}Si -NMR-Spektren: Bruker HX-8-Kernresonanzgerät.

Cyclotrisilazane 3–8: In die Lösung von 0.25 mol 1-Lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (2) in 500 ml Diethylether oder THF wird bei -60°C die äquimolare Menge der entsprechenden Fluorsilane unter Rühren eingeleitet (3, 4, 6) bzw. getropft (5, 7, 8). Die Reaktion verläuft exotherm. Innerhalb von ca. 12 h wird die Lösung auf Raumtemp. erwärmt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und die entstandene Verbindung fraktioniert destilliert. 8 kristallisiert nach längerem Stehenlassen aus. 3–8 sind mit organischen Lösungsmitteln gut mischbar bzw. darin löslich.

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-(trifluorsilyl)cyclotrisilazan (3): Sdp. $66^\circ\text{C}/5$ Torr, Ausb. 68 g (90%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 303$ (1) M^+ , 288 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 272 (11) $[\text{M} - \text{CH}_3, - \text{CH}_4]^+$, 215 (20), 196 (14), 192 (25), 154 (39), 134 (21).

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_3\text{Si}_4$ (303.6) Ber. C 23.74 H 6.64 F 18.77 N 13.84
Gef. C 23.88 H 6.47 F 19.1 N 13.62

1-(Difluormethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (4): Sdp. $82^\circ\text{C}/6$ Torr, Ausb. 46 g (62%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 299$ (1) M^+ , 284 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 268 (10) $[\text{M} - \text{CH}_3, - \text{CH}_4]^+$, 192 (17).

$\text{C}_7\text{H}_{23}\text{F}_2\text{N}_3\text{Si}_4$ (299.6) Ber. C 28.06 H 7.74 F 12.68 N 14.03
Gef. C 28.03 H 7.67 F 12.67 N 14.08

1-(Difluorphenylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (5): Sdp. $102^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 83 g (93%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 361$ (1) M^+ , 346 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 329 (13), 204 (8), 192 (12), 165 (11), 154 (7), 135 (12), 131 (6).

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{F}_2\text{N}_3\text{Si}_4$ (361.7) Ber. C 39.85 H 6.97 F 10.51 N 11.62
Gef. C 39.20 H 6.77 F 10.9 N 11.84

1-(Fluormethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (6): Sdp. $83^\circ\text{C}/6$ Torr, Ausb. 52 g (74%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 281$ (1) M^+ , 266 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 250 (7) $[\text{M} - \text{CH}_3, - \text{CH}_4]^+$, 188 (11), 174 (11).

$\text{C}_7\text{H}_{24}\text{FN}_3\text{Si}_4$ (281.6) Ber. C 29.84 H 8.59 F 6.75 N 14.92
Gef. C 29.99 H 8.60 F 6.9 N 14.73

1-(Fluormethylphenylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (7): Sdp. $100^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 85 g (95%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 357$ (1) M^+ , 342 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 325 (12), 192 (8).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{FN}_3\text{Si}_4$ (357.7) Ber. C 43.65 H 7.89 F 5.31 N 11.75
Gef. C 43.91 H 7.66 F 5.4 N 11.53

1-(Fluordiphenylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (8): Sdp. $138^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Schmp. 45°C , Ausb. 94 g (90%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 419$ (1) M^+ , 404 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 388 (5) $[\text{M} - \text{CH}_3, - \text{CH}_4]^+$, 325 (10), 155 (16), 136 (6).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{FN}_3\text{Si}_4$ (419.8) Ber. C 51.50 H 7.20 F 4.53 N 10.01
Gef. C 51.22 H 7.33 F 4.6 N 10.02

Cyclotrisilazane 10 und 11: Die Darstellung und Aufarbeitung der disubstituierten Verbindungen **10** und **11** erfolgte, wie oben beschrieben, unter Einsatz von 0.25 mol 1,3-Dilithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (**9**) und Zugabe von 2 Moläquiv. der Fluorsilane. **11** kristallisiert nach der Destillation aus.

1,3-Bis(difluorphenylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (10): Sdp. 160°C/0.01 Torr, Schmp. 82°C, Ausb. 109 g (87%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 503$ (1) M^+ , 488 (100) $[M - CH_3]^+$, 411 (8) $[M - CH_3, - C_6H_5]^+$, 197 (17), 135 (16).

$C_{18}H_{29}F_4N_3Si_5$ (503.9) Ber. C 42.91 H 5.80 F 15.08 N 8.34
Gef. C 42.95 H 5.75 F 15.2 N 8.22

1,3-Bis(fluormethylphenylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (11): Sdp. 155°C/0.01 Torr, Ausb. 108 g (88%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 495$ (1) M^+ , 480 (100) $[M - CH_3]^+$, 234 (10), 194 (10), 192 (9), 135 (17).

$C_{20}H_{35}F_2N_3Si_5$ (495.9) Ber. C 48.44 H 7.11 F 7.66 N 8.47
Gef. C 48.29 H 6.80 F 7.9 N 8.71

Cyclotrisilazane 12–14: Wird die Reaktion von 0.25 mol 1-Lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (**2**) mit den Fluorsilanen CH_3SiF_3 oder CH_3HSiF_2 bei erhöhter Temp., hier $-30^\circ C$, in Diethylether unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen im Molverhältnis 1:1 durchgeführt, so können destillativ außer unsubstituiertem Hexamethylcyclotrisilazan **1** mono-, di- und trisubstituierte Ringe im Verhältnis von ca. 2:2:1 isoliert werden. Die angegebenen Ausbeuten sind auf eingesetztes Fluorsilan bezogen.

1,3-Bis(fluormethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (12): Sdp. 102°C/6 Torr, Ausb. 28 g (32%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 343$ (1) M^+ , 328 (100) $[M - CH_3]^+$, 312 (6) $[M - CH_3, - CH_4]^+$.

$C_8H_{27}F_2N_3Si_5$ (343.8) Ber. C 27.95 H 7.92 F 11.05 N 12.22
Gef. C 28.16 H 7.84 F 10.8 N 12.41

1,3-Bis(difluormethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (13): Sdp. 98°C/6 Torr, Schmp. 28°C, Ausb. 29 g (31%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 379$ (1) M^+ , 364 (100) $[M - CH_3]^+$, 348 (6) $[M - CH_3, - CH_4]^+$.

$C_8H_{25}F_4N_3Si_5$ (379.7) Ber. C 25.30 H 6.64 F 20.01 N 11.07
Gef. C 25.35 H 6.55 F 19.9 N 11.11

1,3,5-Tris(difluormethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (14): Sdp. 113°C/6 Torr, Ausb. 16 g (18%). — MS (rel. Int. %): $m/e = 459$ (1) M^+ , 444 (100) $[M - CH_3]^+$, 428 (6) $[M - CH_3, - CH_4]^+$, 352 (35), 348 (16).

$C_9H_{27}F_6N_3Si_6$ (459.8) Ber. C 23.51 H 5.92 F 24.79 N 9.13
Gef. C 23.51 H 5.92 F 24.5 N 9.24

[3-(Difluorphenylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan-1-yl]fluor(2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan-1-yl)phenylsilan (15): 0.1 mol $LiNHC(CH_3)_3$ werden in 250 ml THF mit 0.1 mol **5** versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des ausgefallenen LiF werden entstandenes *tert*-Butylamin sowie das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und die gebildete Verbindung fraktioniert destilliert. Die zähflüssige Substanz kristallisiert langsam aus und wird durch Sublimation gereinigt. Sdp. 170°C/0.01 Torr, Schmp. 120°C, Ausb. 66 g (95%), in organischen Lösungs-

mitteln nur mäßig löslich. — MS (rel. Int. %): $m/e = 702 (1) M^+$, 685 (100) $[M - H, - CH_4]^+$, 668 (50), 652 (5), 607 (21), 592 (39), 341 (27), 335 (15), 325 (10), 207 (20), 177 (18), 135 (40).

$C_{24}H_{49}F_3N_6Si_8$ (703.4) Ber. C 40.98 H 7.02 F 8.10 N 11.94
Gef. C 41.16 H 7.02 F 8.3 N 11.78

Difluorbis(2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan-1-yl)silan (16): Zu 0.2 mol **2** in 500 ml Diethylether werden 0.2 mol **3** getropft. Anschließend wird 12 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel und LiF werden abgetrennt und der entstandene Festkörper i. Vak. sublimiert. Schmp. 94°C, Ausb. 91 g (91%), in organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich. — MS (rel. Int. %): $m/e = 502 (1) M^+$, 487 (100) $[M - CH_3]^+$, 470 (43), 454 (9), 398 (25), 394 (47), 341 (8), 236 (9).

$C_{12}H_{40}F_2N_6Si_7$ (503.1) Ber. C 28.65 H 8.01 F 7.55 N 16.71
Gef. C 28.85 H 7.96 F 7.8 N 16.62

[298/76]