

Ein neues 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[4.2.0]octan

Lutz Skoda, Uwe Klingebiel* und Anton Meller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 25. Oktober 1979

Mono- und dilithiiertes 2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazan (**1**, **2**) reagieren mit Aminofluorsilanen des Typs $R-SiF_2-NR'SiMe_3$ ($R = F, Me; R' = CMe_3, SiMe_3$) unter LiF-Abspaltung zu den Cyclotrisilazanen **3–5**. **5** reagiert mit Butyllithium und $F_3SiN(CMe_3)(SiMe_3)$ unter Ringkontraktion zum Cyclodisilazan **6**. Intramolekular bildet das Lithiumsalz von **5** unter LiF-Abspaltung, Silylgruppen- und Methanid-Ionen-Wanderung die neuartige Titelverbindung **7**. Ein weiterer Bicyclus (**8**) entsteht bei der Umsetzung von **2** mit C_4H_9Li und $Me-SiF_2-N(SiMe_3)_2$. Der Bildungsmechanismus wird diskutiert.

A Novel 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[4.2.0]octane

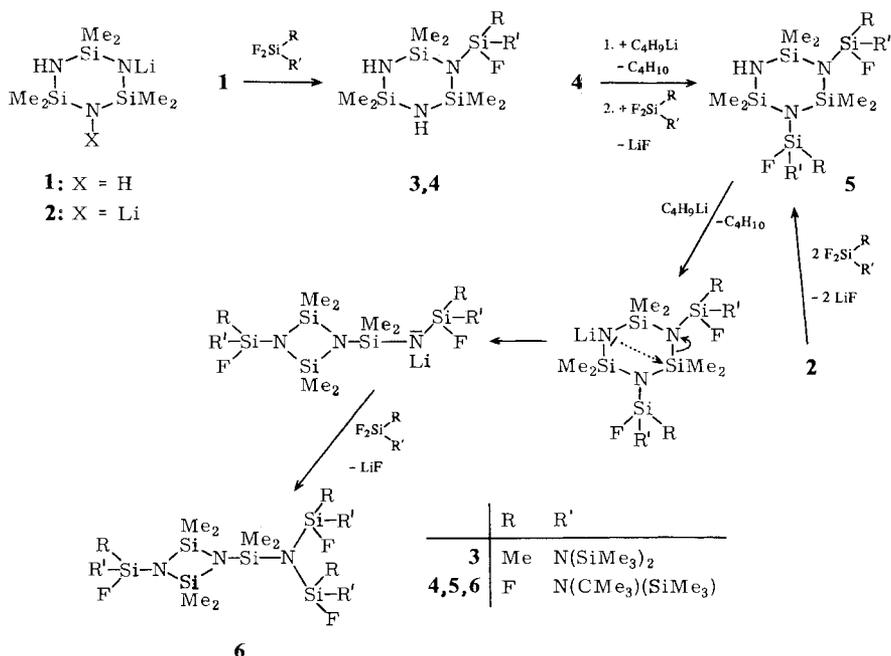
The reaction of mono- and dilithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazane (**1**, **2**) with amino-fluorosilanes $R-SiF_2-NR'SiMe_3$ ($R = F, Me; R' = CMe_3, SiMe_3$) leads to LiF elimination and formation of the cyclotrisilazanes **3–5**. The cyclodisilazane **6** is obtained by ring contraction in the reaction of compound **5** with butyllithium and $F_3SiN(CMe_3)(SiMe_3)$. The lithium salt of **5** forms the novel title compound **7** by an intramolecular reaction with LiF-elimination, silyl group and methanide ion migration. Another bicyclic compound **8** is obtained in the reaction of **2** with C_4H_9Li and $F_2SiMeN(SiMe_3)_2$. The reaction mechanism is discussed.

Reaktionen *N*-silylierter Hexamethylcyclotrisilazane mit Chlortrimethylsilan führen nach vorheriger Metallierung mit Natrium oder *n*-Butyllithium je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zur Bildung von Cyclodi- oder -trisilazanen^{1,2}. Die Umlagerungen sind basenkatalysiert und treten auf der Stufe der metallierten Verbindungen ein². Vergleichbare Strukturisomerisierungen beobachteten wir bei Umsetzungen *H*-acider Verbindungen mit Lithiumsalzen *N*-fluorsilyl-substituierter Cyclotrisilazane³. Reaktionen von Fluorsilanen mit 1-Lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan verlaufen nach bisherigen Erkenntnissen unter Erhalt des Sechsringergerüsts^{4,5}, während in analogen Reaktionen mit lithiiertem 1-Trimethylsilyl-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan Ringkontraktionen auftreten^{6,7}.

Da sterisch anspruchsvolle Substituenten erfahrungsgemäß Ringkontraktionen begünstigen, wurde in dieser Arbeit versucht, in Umsetzungen mit sperrigen Amino-fluorsilanen auch beim *N*-unsubstituierten Hexamethylcyclotrisilazan eine Ringverengung zu erreichen.

In Hexan/THF oder Hexan entstehen bei Umsetzungen von **1** mit F_2SiRR' im Molverhältnis 1 : 1 unter LiF-Bildung die substituierten Cyclotrisilazane **3** und **4**. Die SiF_2 -substituierte Verbindung **4** bildet mit *tert*-Butyllithium ein in Lösung stabiles Lithiumsalz, das bei erneuter Einwirkung von $F_3SiN(CMe_3)(SiMe_3)$ zu dem *N,N'*-disubstitu-

ierten Cyclotrisilazan **5** reagiert. Dieses kann ebenfalls aus 1,3-Dilithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (**2**) mit $F_3SiN(CMe_3)(SiMe_3)$ im molaren Verhältnis 1 : 2 dargestellt werden.



Versuche, ein dreifach *N*-substituiertes Cyclotrisilazan nach Lithierung von **5** mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ und folgender Umsetzung mit $F_3SiN(CMe_3)(SiMe_3)$ zu synthetisieren, führten zur Bildung von zwei Produkten, von denen eines als das nach einer anionischen Umlagerung gebildete unsymmetrisch-fluorsilylsubstituierte Cyclodisilazan **6** charakterisiert werden konnte. Die massenspektroskopisch gefundene Molekülmasse sowie die C,H-Elementaranalyse der zweiten Verbindung (**7**) zeigten, daß sie unter HF-Abspaltung aus **5** bzw. LiF-Abspaltung aus lithiertem **5** entstanden war. Spektroskopisch konnte jedoch vorerst keine eindeutige Konstitutionszuordnung getroffen werden.

Bei der Reaktion von 2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazan mit *n*-Butyllithium und (Difluormethylsilyl)bis(trimethylsilyl)amin im Molverhältnis 1:2:2 wurde nicht das *N,N'*-disubstituierte Derivat des Cyclotrisilazans, sondern nach spektroskopischen Untersuchungen eine **7** vergleichbar aufgebaute Verbindung **8** isoliert. Die zur Konstitutionsaufklärung von **8** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse⁸⁾ zeigte, daß die Verbindung **8** und somit auch **7** bisher nicht beschriebene Si – N-Bicyclen sind, für deren Bildung wir den angegebenen Mechanismus vorschlagen.

Das im Formelbild aufgeführte disubstituierte Derivat von **3** reagiert mit in Lösung noch vorhandenem Lithiumsalz von **3** bzw. mit **2** unter Lithierung, anschließender LiF-Abspaltung und Rückbildung von **3**, so daß die Reaktion hier unter gegebenen Reaktionsbedingungen nicht auf der Stufe des *N,N'*-disubstituierten Cyclotrisilazans endet. Die Bildung von **7** und **8** unter LiF-Abspaltung, Erhalt des Si – N-Sechsringsystems

Tab.: Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{19}\text{F}$, $\delta^{29}\text{Si}$ und Kopplungskonstanten J_{HF} , J_{CF} , J_{SiF} der Verbindungen 3–8

	$\delta^1\text{H}^{\text{a)}$	$\delta^{13}\text{C}^{\text{b)}$	$\delta^{19}\text{F}^{\text{c)}$	$\delta^{29}\text{Si}^{\text{d)}$	$J_{\text{HF}}^{\text{e)}$ [Hz]	$J_{\text{CF}}^{\text{f)}$ [Hz]	$J_{\text{SiF}}^{\text{g)}$ [Hz]
3	0.08 SiMe ₂		50.85				
	0.25 N(SiMe ₃) ₂				0.9 FSiN(SiMe ₃) ₂		
	0.28 2SiMe ₂				6.0 FSiMe		
	0.37 FSiMe						
4	0.09 SiMe ₂		48.67				
	0.21/ } N(SiMe ₃) ₂						
	0.38 } 2SiMe ₂						
	1.41 CM ₂						
5	0.13 SiMe ₂	2.5 ^{e)} C ₂ Si(NSiF ₂) ₂	41.77	-64.8 SiF ₂ -59.5 SiF ₂	0.45 F ₂ SiNCSiMe ₃		228.8 SiF ₂ 226.1 SiF ₂
	0.27 2SiMe ₃	4.7 (C ₃ SiNSiF ₂) ₂	42.25	-10.6 Si(NSiF ₂) ₂ 3.1 SiNSiF ₂ 3.3 SiNSiF ₂	1.1 F ₂ SiNSiMe ₃		
	0.38 2SiMe ₂	5.1 C ₂ SiNSiF ₂ 5.4 C ₂ SiNSiF ₂			0.6 F ₂ SiNCSiMe ₃	2.2 C ₂ SiNSiF ₂ 2.2 C ₂ SiNSiF ₂	
	1.38 2CM ₂	33.65 C ₃ CNSiF ₂ 33.73 C ₃ CNSiF ₂ 54.1 CNSiF ₂ 54.2 CNSiF ₂		6.5 SiMe ₃		2.4 C ₃ CNSiF ₂ 2.4 C ₃ CNSiF ₂ 0.9 CNSiF ₂ 0.9 CNSiF ₂	2 Me ₃ SiNSiF ₂
	0.23/ ^{f)} } 2SiMe ₃	5.0/ ^{f)} } (C ₃ Si) ₂	42.67 SiF ₂				229 SiF ₂
	0.36 } SiMe ₃	6.4 } C ₃ Si	53.10 2SiF ₂				235.7 N(SiF ₂) ₂ 1.8 SiF ₂ NSiF ₂
		6.4 } C ₃ Si					
	0.41 2NSiMe ₂	33.4/ ^{f)} } (C ₂ Si) ₂					
	1.40 CM ₂	34.4 } (C ₃ Cl) ₂					
	1.45 2CM ₂	54.2 (CN) ₂ 54.3 CN				0.8 CNSiF ₂	1.5 SiNSiF ₂
7	0.13/ ^{f)} } SiMe ₃		49.5 F _{A(B)} ^{g)} 49.9 F _{B(A)}				
	0.69 } SiMe ₂						
8	1.27 CM ₂		54.38 MeSiF				
	1.46 CM ₂						
	0.08 ^{p)} SiMe ₃		54.4				
	0.43 SiMe ₂						
	SiMe						

a) Vermessen als 30proz. Lösungen in CH₂Cl₂, TMS intern. – b) 30proz. Lösungen in CDCl₃, TMS intern. – c) 30proz. Lösungen in CH₂Cl₂, C₆F₆ intern. – d) 50proz. Lösungen in C₆F₆, TMS intern, negative Werte = Hochfeld gegenüber Standard. – e) Verbreitertes Signal. – f) Überlagerte Signale. – g) $J_{\text{F}_A(\text{B})\text{F}_B(\text{A})} = 42.5$ Hz.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** zeigt für die $>\text{N}-\text{SiC}_2-\text{N}-\text{SiF}_2$ -Gruppe kein $^4J_{\text{CF}_2}$ -Triplet, was eine Bildung von **A** ausschließt. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum treten zwei SiF_2 -Triplets mit stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen (-64.8 und -59.5 ppm) auf. Für die SiF_2 -Gruppen von **6** erhält man ebenfalls nur zwei chemische Verschiebungen. Zusätzlich zeigt aber das Triplet mit der größeren Intensität ($\text{N}(\text{SiF}_2)_2$) eine $^3J_{\text{SiF}_2}$ -Kopplung. Diese Kopplung fehlt im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **5**. Das mögliche Isomere **B** kann somit ebenfalls ausgeschlossen werden. Die NMR-Aufnahmen von **5** deuten auf ein nichtplanares Sechsringsystem¹⁰⁾ (verschiedene ^{19}F - und $^{29}\text{SiF}_2$ -Verschiebungen). **6** zeigt im IR-Spektrum eine für Cyclodisilazane charakteristische Absorption bei 1010 cm^{-1} und kann ebenso anhand der NMR-Aufnahmen als Cyclodisilazan charakterisiert werden. Von geringer Aussagekraft sind ^1H -NMR-Aufnahmen der bicyclischen Systeme **7** und **8**. Im SiCH_3 -Bereich kann eine eindeutige Zuordnung für alle Methylgruppen nicht vorgenommen werden, so daß in der Tabelle außer dem SiCH_3 -Bereich nur einige SiCH_3 -Gruppen aufgeführt sind.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **7** tritt das Signal der SiF -Gruppe als AB-Typ ($^2J_{\text{FAFB}} = 42\text{ Hz}$) auf. Im Rohprodukt von **8** wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum ein zweites Signal ca. 20 Hz nach tiefem Feld gegenüber **8** beobachtet, das auf ein mögliches Isomeres von **8** hinweist. Es gelang jedoch nicht, diese Verbindung rein zu isolieren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren von **8** aus *n*-Hexan wies das ^{19}F -NMR-Spektrum nur noch eine Fluorverschiebung auf. Die Röntgenstruktur von **8**⁸⁾ zeigt ein nichtplanares Si-N-Sechsringsystem und planares Vierringsystem.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. W. Clegg vom hiesigen Institut danken wir für die röntgenographische Strukturaufklärung von **8**.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. – Massenspektren: CH 5 Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Peaks bis Basispeak = 100% mit mehr als 5% , Molekülpeak auch bei geringerer Intensität). – ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. – ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren: Bruker HX-8-Kernresonanzgerät.

Cyclotrisilazane 3–5: Zur Darstellung von **3** wird eine Aufschlammung von **1** in 150 ml *n*-Hexan bei Raumtemp. im Molverhältnis $1:1$ mit $0.3\text{ mol F}_2\text{SiMeN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Anschließend werden 40 ml THF hinzugefügt, und die Lösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Darstellung von **4** werden 0.15 mol 1 bei -70°C in 200 ml *n*-Hexan suspendiert und mit der äquimolaren Menge $\text{F}_3\text{SiN}(\text{CMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ versetzt. Innerhalb von 4 h wird die Aufschlammung auf Raumtemp. erwärmt und anschließend kurz unter Rückfluß erhitzt. Die Darstellung von **5** erfolgte: a) durch Umsetzung von 0.1 mol 2 in 250 ml *n*-Hexan mit $0.2\text{ mol F}_3\text{SiN}(\text{CMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ bei -80°C . Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird mit 30 ml THF versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt, b) 0.1 mol 4 , gelöst in 40 ml *n*-Hexan, werden unter Eiskühlung mit $0.1\text{ mol tert-Butyllithium}$ (15% Lösung in *n*-Pentan) lithiiert. Zur Vervollständigung der Isobutanabspaltung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die Lösung von $0.1\text{ mol F}_3\text{SiN}(\text{CMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ in 30 ml *n*-Hexan/ 30 ml THF hinzugegropft und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reinigung von **3–5** erfolgte destillativ.

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]fluormethylsilyl]-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (3): Sdp. $101^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$, Ausb. 52.2 g (40%). – MS (rel. Int. $\%$): $m/e = 440$ (1) M^+ , 425 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{41}\text{FN}_4\text{Si}_6$ (441.0) Ber. C 35.41 H 9.37 Gef. C 35.43 H 9.38

1-[[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl]-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (**4**): Sdp. 100°C/0.01 Torr, Ausb. 45.7 g (71.2%). – MS: $m/e = 428 (6) M^+$, 413 (100) [M – CH₃]⁺.
C₁₃H₃₈F₂N₄Si₅ (428.0) Ber. C 36.41 H 8.93 Gef. C 36.46 H 8.78

1,3-Bis[[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl]-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (**5**): Sdp. 160°C/0.01 Torr, Ausb. 46 g (72%). – MS: $m/e = 637 (1) M^+$, 622 (100) [M – CH₃]⁺.
C₂₀H₅₅F₄N₅Si₇ (638.3) Ber. C 37.64 H 8.69 Gef. C 37.75 H 8.51

Darstellung von 6 und 7: 63 mmol **5**, gelöst in 40 ml n-Hexan, werden bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge *tert*-Butyllithium versetzt. Zur Vervollständigung der Isobutanabspaltung wird noch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 63 mmol SiF₃N(CMe₃)₂(SiMe₃) in 30 ml n-Hexan und 20 ml THF zugegeben, und wieder wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach einer destillativen Grobreinigung konnte **7** aus der 4. Fraktion (ca. 180–186°C/0.01 Torr) durch Kugelrohrsublimation bei 135°C/0.01 Torr rein erhalten werden. Aus dem Destillationsrückstand wurde **6** durch Sublimation und einmaliges Umkristallisieren aus n-Hexan rein isoliert.

3-[[Bis[[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl]amino]dimethylsilyl]-1-[[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl]-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (**6**): Schmp. 100°C, Ausb. 18 g (34%). – MS: $m/e = 847 (1) M^+$, 832 (100) [M – CH₃]⁺.

C₂₇H₇₂F₆N₆Si₉ (847.7) Ber. C 38.26 H 8.56 Gef. C 38.34 H 8.49

7-*tert*-Butyl-3-[[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl]-8-fluor-2,2,4,4,6,8-hexamethyl-5-trimethylsilyl-1,3,5,7-tetraaza-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[4.2.0]octan (**7**): Sdp. 186°C/0.01 Torr, Ausb. 12 g (31%). – MS: $m/e = 617 (1) M^+$, 602 (100) [M – CH₃]⁺.

C₂₀H₅₄F₃N₅Si₇ (618.3) Ber. C 38.85 H 8.80 Gef. C 38.96 H 8.88

3-[[Bis(trimethylsilyl)amino]fluormethylsilyl]-2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl-5,7-bis(trimethylsilyl)-1,3,5,7-tetraaza-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[4.2.0]octan (**8**): 0.2 mol **2**, suspendiert in 250 ml n-Hexan, werden bei Eiskühlung mit 0.4 mol MeSiF₂N(SiMe₃)₂ in 50 ml n-Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird mit 100 ml THF versetzt, 3 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel i. Vak. abgetrennt und das Rohprodukt destilliert. **8** kristallisierte in der Fraktion 160–165°C/0.01 Torr aus und wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt. Sdp. 165°C/0.01 Torr, Schmp. 122°C, Ausb. 52 g (42%). – MS: $m/e = 641 (1) M^+$, 626 (100) [M – CH₃]⁺.

C₂₀H₆₀FN₅Si₉ (642.5) Ber. C 37.39 H 9.41 Gef. C 37.48 H 9.38

Literatur

- 1) L. W. Breed, Inorg. Chem. **7**, 1940 (1968).
- 2) W. Fink, Angew. Chem. **81**, 499 (1969); Helv. Chim. Acta **52**, 2261 (1969).
- 3) L. Skoda, U. Klingebiel und A. Meller, Chem. Ber. **113**, 1444 (1980).
- 4) U. Klingebiel, D. Enterling und A. Meller, Chem. Ber. **110**, 1277 (1977).
- 5) D. Enterling, U. Klingebiel und A. Meller, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 527 (1978).
- 6) U. Klingebiel, D. Bentmann und L. Skoda, IXth International Conference on Organometallic Chemistry, Dijon 1979.
- 7) L. Skoda, U. Klingebiel und A. Meller, in Vorbereitung.
- 8) W. Clegg, in Vorbereitung.
- 9) U. Klingebiel und A. Meller, Angew. Chem. **88**, 307 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 312 (1976).
- 10) H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **298**, 223 (1959).