

Silaborazine und fluorborylsubstituierte Cyclotrisilazane

Michael Hesse, Uwe Klingebiel* und Lutz Skoda

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 18. November 1980

2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazane und deren Lithiumsalze (**2**, **1b**, **4**) reagieren mit BF_3 -Etherat zu Silaborazinen (**8**, **9**, **13**, **15**). Ein BF-verknüpftes Cyclotrisilazan (**10**) konnte isoliert werden. Substitution am Ring erfolgt in den Reaktionen von 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (**5**) mit BF_3 -Etherat sowie von 1-Lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (**1a**) mit [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorboran.

Silaborazines and Fluoroboryl-substituted Cyclotrisilazanes

2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazanes and their lithium salts (**2**, **1b**, **4**) react with BF_3 -etherate to give silaborazines (**8**, **9**, **13**, **15**). A BF-bridged cyclotrisilazane (**10**) could be isolated. Substitution at the ring occurs in the reaction of 2,2,4,4,6,6-hexamethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)cyclotrisilazane (**5**) with BF_3 -etherate and of 1-lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazane (**1a**) with [bis(trimethylsilyl)amino]difluoroborane.

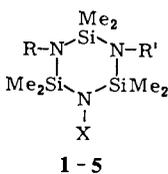
Cyclotrisilazane und deren Lithiumsalze zeigen in Umsetzungen mit kovalenten Elementhalogeniden eine große Reaktionsvielfalt. Ringabbaureaktionen^{1–4}, Ringkontraktionen^{5,6} und Substitutionen⁶ wurden beschrieben. Ausgehend von Phenylbor-dichlorid fanden Nöth und Mitarbb.⁷ einen neuen Syntheseweg für Silaborazine.

Von uns durchgeführte Untersuchungen ergaben, daß lithiierte Cyclotrisilazane mit Fluorsilanen bevorzugt Substitutionen eingehen⁶. Nur für sterisch anspruchsvolle Fluorsilane und Aminofluorsilane werden Ringverengungen beobachtet⁶. Die unterschiedliche Produktbildung in Reaktionen von Chlor- und Fluorsilanen mit Cyclotrisilazanen veranlaßte uns, dieses Ringsystem mit Borfluorverbindungen, im speziellen mit BF_3 -Etherat und [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorboran umzusetzen.

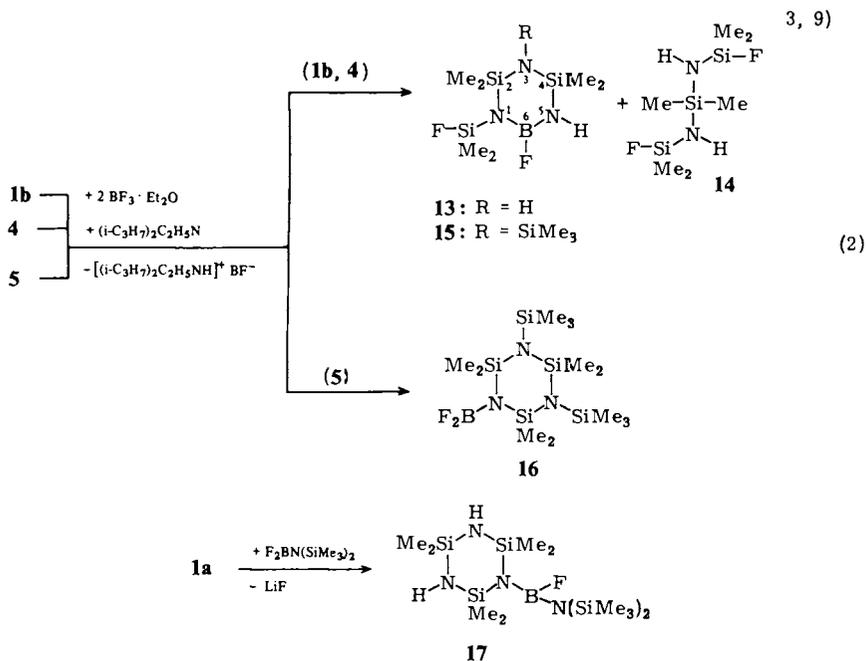
Ergebnisse

Als Ausgangssubstanzen wählten wir die Cyclotrisilazane **1–5**.

	R	R'	X
1a	H	H	Li
1b	H	H	H
2	H	SiFMe ₂	Li
3	SiFMe ₂	SiFMe ₂	Li
4	H	SiMe ₃	H
5	SiMe ₃	SiMe ₃	H



Wir übertrugen dieses Syntheseprinzip auf die Ringreaktionen. Dazu wurde bei -25°C im Molverhältnis 2 : 1 : 1 eine Suspension von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und Ethyldiisopropylamin zu Hexamethylcyclotrisilazan (**1b**) getropft. **13** und **14**^{3,9)} konnten in guten Ausbeuten destillativ als farblose Flüssigkeiten gewonnen werden.



Hatte die Einführung eines Trimethylsilyl-Substituenten in der Reaktion mit **4** noch keine hinreichende Stabilisierung gegenüber einer Si–N-Bindungsspaltung zur Folge – es wurde das Silaborazin **15** als farbloser Festkörper erhalten –, so gelang in der Reaktion mit **5** schließlich die Isolierung des BF_2 -substituierten Ringes **16** [Gl. (2)]. Eine Substitution unter LiF -Abspaltung und Bildung von **17** erfolgt ebenfalls in der Reaktion von [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorboran mit **1a**.

Die den NMR-Spektren von **6–10**, **12**, **13**, **15–17** zu entnehmenden Parameter sind in der Tabelle aufgeführt. In den ^1H -NMR-Aufnahmen von **9**, **13**, **15** und **16** konnte eine eindeutige Zuordnung der Signale und somit die Bestimmung der Kopplungskonstanten erst nach Messungen in Methylenchlorid und Benzol erfolgen.

Erwartungsgemäß zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Silaborazine **8**, **9**, **13** und **15** das prinzipiell gleiche Aufspaltungsmuster, so daß nur ein Spektrum, das von **13**, näher diskutiert wird: Das Singulett bei $\delta = 0.12$ ist der $\text{Si}^4(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung zuzuordnen. Bei $\delta = 0.21$ liegt das Dublett der $\text{Si}^2(\text{CH}_3)_2$ -Protonen mit einer Kopplungskonstanten $^5J_{\text{HF}} = 2.4$ Hz. Die Aufspaltung wird durch das Silyl-Fluoratom verursacht. Die Protonen der Fluordimethylsilyl-Gruppe bei $\delta = 0.28$ werden durch eine $^3J_{\text{HF}}$ -Kopplung von 7.5 Hz und zusätzlich durch das Fluoratom am Bor durch eine $^5J_{\text{HF}}$ -Kopplung von 2.7 Hz zu einem Dublett vom Dublett aufgespalten. Das Boryl-Fluor koppelt nur mit den Protonen der exocyclischen Dimethylsilyl-Gruppe. Die $\text{Si}^2(\text{CH}_3)_2$ - und $\text{Si}^4(\text{CH}_3)_2$ -Protonen,

Tab.: Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$ und Kopplungskonstanten J_{HF} der Verbindungen **6** – **10**, **12**, **13**, **15** – **17**

Verb.	$\delta^1\text{H}^{\text{a)}$	$\delta^{19}\text{F}^{\text{b)}$	J_{HF} (Hz)
6	0.08 SiF(CH ₃) ₂ 0.31 Si(CH ₃) ₂	28.3	6.2 (CH ₃) ₂ FSi
7	0.1 SiF(CH ₃) ₂ 0.27 [SiF(CH ₃) ₂] ₂	29.4 [SiF(CH ₃) ₂] ₂	6.15 (CH ₃) ₂ FSi 7.4 (CH ₃) ₂ F ² Si 1.2 (CH ₃) ₂ SiNSiF 1.0 (CH ₃) ₂ SiNSiF
8	0.31 Si(CH ₃) ₂ 0.12 Si(CH ₃) ₂ 0.17 SiF(CH ₃) ₂	31.0 SiF(CH ₃) ₂ 28.1 SiF 40.0 BF	1.1 (CH ₃) ₂ SiNSiF 7.2 (CH ₃) ₂ FSi
9^{c)}	0.16 [Si ⁴ (CH ₃) ₂] 0.24 [3-SiF(CH ₃) ₂] 0.30 [1-SiF(CH ₃) ₂] 0.40 [Si ² (CH ₃) ₂]	24.2 SiF 28.7 SiF 56.6 BF	1.3 [(CH ₃) ₂ Si ⁴ NSiF] 7.4 [3-SiF(CH ₃) ₂] 7.4 2.8 } [1-(CH ₃) ₂ FSiNBF] 2.4 } [(CH ₃) ₂ Si ² NSiF] 0.9 } [NSiF]
10^{d)}	0.27 SiF(CH ₃) ₂ 0.20/0.26 Si(CH ₃) ₂	20.2 SiF 100.9 BF	7.4 (CH ₃) ₂ FSi
12	0.34 SiF(CH ₃) ₂ 0.35 Si(CH ₃) ₂	29.9	7.6 } (CH ₃) ₂ FSiNSiF 1.4 } 0.6 (CH ₃) ₂ Si[N(SiF) ₂] ₂
13	0.12 [Si ⁴ (CH ₃) ₂] 0.21 [Si ² (CH ₃) ₂] 0.28 SiF(CH ₃) ₂	22.3 SiF 56.6 BF	2.4 [(CH ₃) ₂ Si ² NSiF] 7.5 } (CH ₃) ₂ FSiNBF 2.7 }
15	0.23 [Si ⁴ (CH ₃) ₂] 0.24 Si(CH ₃) ₃ 0.29 SiF(CH ₃) ₂ 0.34 [Si ² (CH ₃) ₂]	23.8 SiF 54.9 BF	7.5 } (CH ₃) ₂ FSiNBF 2.8 } 2.4 [(CH ₃) ₂ Si ² NSiF]
16	0.12 Si(CH ₃) ₃ 0.4 { Si(CH ₃) ₂ N[Si(CH ₃) ₂] ₂	55.4	1.6 [(CH ₃) ₂ Si] ₂ NBF ₂
17	0.10 Si(CH ₃) ₂ 0.18 [Si(CH ₃) ₃] ₂ 0.28 N[Si(CH ₃) ₂] ₂	98.0	0.6 [(CH ₃) ₃ Si] ₂ NBF 1.5 [(CH ₃) ₂ Si] ₂ NBF

a) Vermessen als 30proz. Lösungen in CH₂Cl₂, TMS intern. – b) 30proz. Lösungen in CH₂Cl₂, C₆F₆ intern. – c) 30proz. Lösung in CH₂Cl₂/C₆H₆, TMS intern. – d) ²⁹Si-NMR (50proz. Lösung in C₆F₆, TMS intern.): $\delta = -8.4$ [SiF, $J_{\text{SiF}} = 267.5$ Hz], 2.7, 3.2 [Si(CH₃)₂], 7.7.

die mit der gleichen Anzahl von Bindungen vom Fluor entfernt sind, werden nicht aufgespalten. Entsprechend wird das Dublett vom Dublett der Si²(CH₃)₂-Protonen in **9** durch Kopplungen mit den 1- und 3-gebundenen Fluorsilyl-Gruppen hervorgerufen. Die Resonanzen der Si(CH₃)₂-Protonen in **15** sind im Vergleich zu **13** zu tieferem Feld verschoben, was ein Beleg für die elektronenziehende Wirkung der Trimethylsilyl-Gruppe ist. Die Si²(CH₃)₂- und Si⁶(CH₃)₂-Protonen von **16** erscheinen infolge einer ⁵J_{HF}-Kopplung als Triplet, das mit dem Singulett der Si⁴(CH₃)₂-Protonen zusammenfällt. Die Zuordnung der Signale wurde durch eine zusätzliche Messung der in CH₂Cl₂ gelösten Substanz in Benzol ermöglicht. Danach wandert das Singulett in Richtung Hochfeld aus dem Triplet heraus.

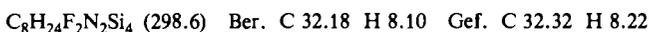
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

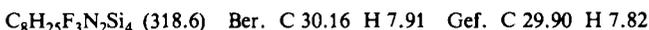
Die Versuche wurden in trockener N_2 -Atmosphäre ausgeführt. – Massenspektren: CH 5 Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Peaks bis Basispeak = 100% mit mehr als 5%, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität). – 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. – ^{29}Si -NMR-Spektren: Bruker HX-8-Kernresonanzgerät.

Verbindungen 6 – 10 und 12: Zur Herstellung von **6 – 10** und **12** wurden jeweils 0.15 mol 1-(Fluordimethylsilyl)-¹⁰ bzw. 1,3-Bis(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan¹⁰ in 200 ml Hexan gelöst und bei 0 °C langsam mit 0.15 mol n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde bis zur vollständigen Butanabspaltung erhitzt. Das Lithiumsalz wurde dann innerhalb von 2 h ebenfalls unter Eiskühlung zu 0.15 mol BF_3 -Etherat in 50 ml Ether gegeben. Die Reaktion trat unter LiF-Abspaltung ein. Das Produkt wurde zur Abtrennung vom LiF i. Hochvak. in eine Falle gezogen und über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Produkt **10** blieb bei der Destillation von **6 – 9** zurück und wurde aus n-Hexan umkristallisiert, **6 – 9** wurden gaschromatographisch über eine 4 m, 3/8", DC 550-Säule bei 250 °C getrennt. **9** und **12** kristallisierten nach der Reinigung aus.

1,3-Bis(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (6): Sdp. 50 °C/4 Torr, Ausb. ca. 20%. – MS: $m/e = 299$ (2%, M^+), 285 (100, $[M - CH_3]^+$).



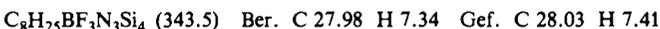
1,5-Difluor-2-fluordimethylsilyl-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisilazan (7): Sdp. 55 °C/4 Torr, Ausb. ca. 10%. – MS: $m/e = 318$ (1%, M^+), 303 (100, $[M - CH_3]^+$).



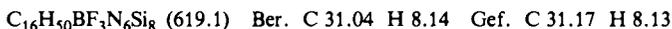
6-Fluor-3-fluordimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (8): Sdp. 55 °C/4 Torr, Ausb. ca. 10%. – MS: $m/e = 267$ (1%, M^+), 252 (100, $[M - CH_3]^+$).



6-Fluor-1,3-bis(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (9): Sdp. 55 °C/4 Torr, Schmp. 96 °C, Ausb. ca. 20%. – MS: $m/e = 343$ (1%, M^+), 328 (100, $[M - CH_3]^+$).



Fluorbis[3-fluordimethylsilyl-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-1,3,5-triaza-2,4,6-trisilacyclohexyl]boran (10): Schmp. 132 °C, Ausb. 14.4 g (31%). – MS: $m/e = 618$ (4%, M^+), 603 (100, $[M - CH_3]^+$).



Bis[bis(fluordimethylsilyl)amino]dimethylsilan (12): Sdp. 54 °C/4 Torr, Schmp. 68 °C, Ausb. 7.9 g (13%). – MS: $m/e = 394$ (1%, M^+), 379 (2, $[M - CH_3]^+$), 287 (100).



Verbindungen 13 und 15: 0.21 mol $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ werden unter Rühren und Eiskühlung mit 0.11 mol Ethyldiisopropylamin versetzt. Dann wird auf –25 °C abgekühlt und die Suspension zu 0.1 mol Hexamethylcyclotrisilazan (**1b**) bzw. 1-Trimethylsilyl-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (**4**) getropft. Nach Entfernen der Kühlung wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wird vom $(i-C_3H_7)_2C_2H_5NH^+BF_4^-$ abfiltriert und destilliert. Die Substanzen

13 und **15** sind hydrolyseempfindlich. **15** kristallisiert nach der Destillation aus und wird zusätzlich aus n-Hexan umkristallisiert.

6-Fluor-1-fluordimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (13): Sdp. 66°C/7 Torr, Ausb. 17 g (64%). – MS: $m/e = 267$ (1%, M^+), 252 (100, $[M - CH_3]^+$).

$C_6H_{20}BF_2N_3Si_3$ (267.3) Ber. C 26.96 H 7.54 Gef. C 27.07 H 7.53

6-Fluor-1-fluordimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-3-trimethylsilyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (15): Sdp. 55°C/0.01 Torr, Schmp. 35°C, Ausb. 16.5 g (49%). – MS: $m/e = 339$ (2%, M^+), 324 (100, $[M - CH_3]^+$).

$C_9H_{28}BF_2N_3Si_4$ (339.5) Ber. C 31.84 H 8.31 Gef. C 31.95 H 8.43

1-Difluorboryl-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-3,5-bis(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (16): 0.133 mol $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ werden unter Rühren und Eiskühlung mit 0.07 mol Ethylidiisopropylamin versetzt. Dann wird auf $-30^\circ C$ abgekühlt und 0.0634 mol 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (**5**) zugetropft. Nach Entfernen der Kühlung wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wird vom Salz abfiltriert und i. Hochvak. destilliert. Die Substanz ist sehr hydrolyseempfindlich. Sdp. 81°C/0.01 Torr, Ausb. 20 g (77%). – MS: $m/e = 411$ (<1%, M^+), 396 (85, $[M - CH_3]^+$), 348 (100).

$C_{12}H_{36}BF_2N_3Si_5$ (411.7) Ber. C 35.01 H 8.81 Gef. C 35.17 H 8.85

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]fluorboryl]-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (17): 0.3 mol 1-Lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (**1a**) werden mit der äquimolaren Menge [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorboran versetzt, 12 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend i. Hochvak. destilliert. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem harten, farblosen Festkörper, der aus n-Hexan umkristallisiert wird. Sdp. 85°C/0.01 Torr, Schmp. 43–45°C, Ausb. 97 g (79%). – MS: $m/e = 408$ (4%, M^+), 393 (100, $[M - CH_3]^+$).

$C_{12}H_{38}BFN_4Si_5$ (408.7) Ber. C 35.27 H 9.37 Gef. C 35.39 H 9.40

- 1) U. Wannagat, Pure Appl. Chem. **13**, 263 (1966).
- 2) U. Wannagat, Angew. Chem. **77**, 626 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 605 (1965).
- 3) U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. Organomet. Chem. **7**, 203 (1967).
- 4) K. Barlos und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 2790 (1977).
- 5) W. Fink, Angew. Chem., **81**, 499 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 521 (1969); Helv. Chim. Acta **52**, 2261 (1969).
- 6) L. Skoda, U. Klingebiel und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. **467**, 131 (1980); Chem. Ber. **113**, 2342 (1980); D. Enterling, U. Klingebiel und A. Meller, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 527 (1978).
- 7) H. Nöth, W. Tinhof und T. Taeger, Chem. Ber. **107**, 3113 (1974).
- 8) R. L. Wells und A. L. Collins, Inorg. Chem. **5**, 1327 (1966); G. Elter, O. Glemser und W. Herzog, Chem. Ber. **105**, 115 (1972).
- 9) U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Monatsh. Chem. **99**, 1186 (1968).
- 10) U. Klingebiel, D. Enterling und A. Meller, Chem. Ber. **110**, 1277 (1977); U. Klingebiel, D. Enterling, L. Skoda und A. Meller, J. Organomet. Chem. **135**, 167 (1977).

[375/80]