

## 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  $\text{BF}_3$ -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  $\text{BF}_3$ -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  $\text{BF}_3$ -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  $\text{BF}_3$ -etherate and of 1-lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazane (**1a**) with [bis(trimethylsilyl)amino]difluoroborane.

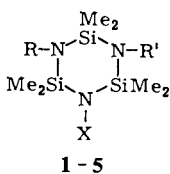
Cyclotrisilazane und deren Lithiumsalze zeigen in Umsetzungen mit kovalenten Elementhalogeniden eine große Reaktionsvielfalt. Ringabbaureaktionen<sup>1–4</sup>, Ringkontraktionen<sup>5,6</sup> und Substitutionen<sup>6</sup> wurden beschrieben. Ausgehend von Phenylbor-dichlorid fanden Nöth und Mitarbb.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

Von uns durchgeführte Untersuchungen ergaben, daß lithiierte Cyclotrisilazane mit Fluorsilanen bevorzugt Substitutionen eingehen<sup>6</sup>. Nur für sterisch anspruchsvolle Fluorsilane und Aminofluorsilane werden Ringverengungen beobachtet<sup>6</sup>. Die unterschiedliche Produktbildung in Reaktionen von Chlor- und Fluorsilanen mit Cyclotrisilazanen veranlaßte uns, dieses Ringsystem mit Borfluorverbindungen, im speziellen mit  $\text{BF}_3$ -Etherat und [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorboran umzusetzen.

### Ergebnisse

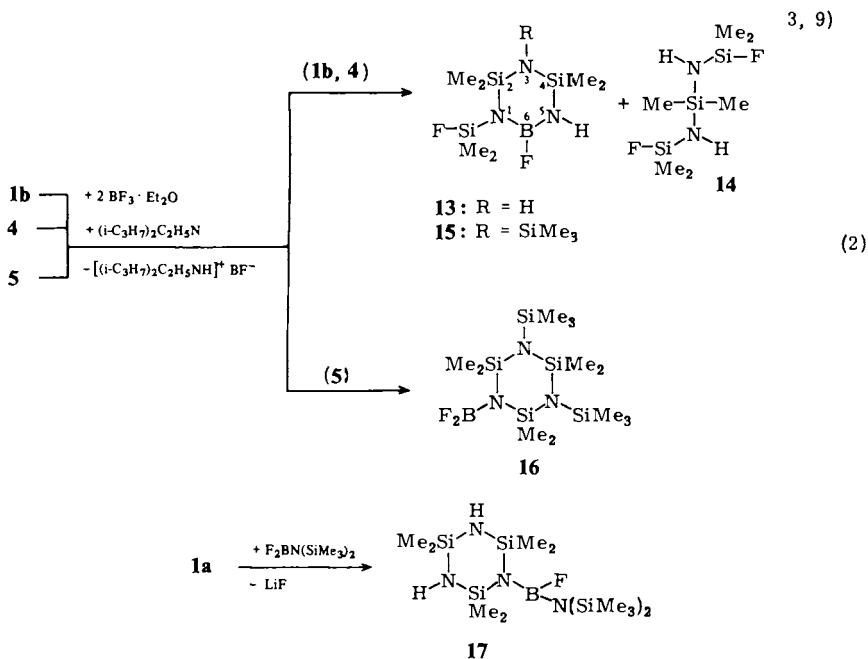
Als Ausgangssubstanzen wählten wir die Cyclotrisilazane **1–5**.

	R	R'	X
<b>1a</b>	H	H	Li
<b>1b</b>	H	H	H
<b>2</b>	H	SiFMe <sub>2</sub>	Li
<b>3</b>	SiFMe <sub>2</sub>	SiFMe <sub>2</sub>	Li
<b>4</b>	H	SiMe <sub>3</sub>	H
<b>5</b>	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	H





Wir übertrugen dieses Syntheseprinzip auf die Ringreaktionen. Dazu wurde bei  $-25^{\circ}\text{C}$  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**<sup>3,9)</sup> 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  $\text{BF}_2$ -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  $^1\text{H}$ -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  $^1\text{H}$ -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  $J_{\text{HF}}$  der Verbindungen **6** – **10**, **12**, **13**, **15** – **17**

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

a) Vermessen als 30proz. Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS intern. – b) 30proz. Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> intern. – c) 30proz. Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, TMS intern. – d) <sup>29</sup>Si-NMR (50proz. Lösung in C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, TMS intern.):  $\delta = -8.4$  [SiF,  $J_{\text{SiF}} = 267.5$  Hz], 2.7, 3.2 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.7.

die mit der gleichen Anzahl von Bindungen vom Fluor entfernt sind, werden nicht aufgespalten. Entsprechend wird das Dublett vom Dublett der Si<sup>2</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Protonen in **9** durch Kopplungen mit den 1- und 3-gebundenen Fluorsilyl-Gruppen hervorgerufen. Die Resonanzen der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Protonen in **15** sind im Vergleich zu **13** zu tieferem Feld verschoben, was ein Beleg für die elektronenziehende Wirkung der Trimethylsilyl-Gruppe ist. Die Si<sup>2</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und Si<sup>6</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Protonen von **16** erscheinen infolge einer <sup>5</sup>J<sub>HF</sub>-Kopplung als Triplett, das mit dem Singulett der Si<sup>4</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Protonen zusammenfällt. Die Zuordnung der Signale wurde durch eine zusätzliche Messung der in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelösten Substanz in Benzol ermöglicht. Danach wandert das Singulett in Richtung Hochfeld aus dem Triplett heraus.

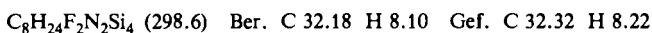
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

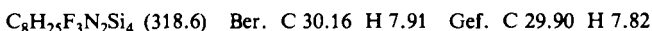
Die Versuche wurden in trockener  $N_2$ -Atmosphäre ausgeführt. – Massenspektren: CH 5 Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Peaks bis Basispeak = 100% mit mehr als 5%, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität). –  $^1H$ - und  $^{19}F$ -NMR-Spektren: Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. –  $^{29}Si$ -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)-<sup>10</sup> bzw. 1,3-Bis(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan<sup>10</sup> 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.

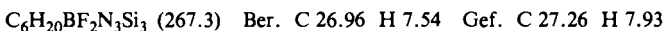
**1,3-Bis(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (6):** Sdp. 50 °C/4 Torr, Ausb. ca. 20%. – MS:  $m/e = 299$  (2%,  $M^+$ ), 285 (100,  $[M - CH_3]^+$ ).



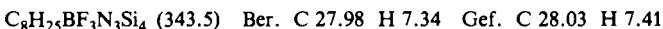
**1,5-Difluor-2-fluordimethylsilyl-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisilazan (7):** Sdp. 55 °C/4 Torr, Ausb. ca. 10%. – MS:  $m/e = 318$  (1%,  $M^+$ ), 303 (100,  $[M - CH_3]^+$ ).



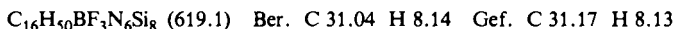
**6-Fluor-3-fluordimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (8):** Sdp. 55 °C/4 Torr, Ausb. ca. 10%. – MS:  $m/e = 267$  (1%,  $M^+$ ), 252 (100,  $[M - CH_3]^+$ ).



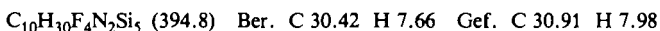
**6-Fluor-1,3-bis(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (9):** Sdp. 55 °C/4 Torr, Schmp. 96 °C, Ausb. ca. 20%. – MS:  $m/e = 343$  (1%,  $M^+$ ), 328 (100,  $[M - CH_3]^+$ ).



**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]