

# Ringkontraktionsreaktionen von Octamethylcyclotetrasilazanen zu silylsubstituierten Cyclotrisilazanen

Kerstin Dippel, Uwe Klingebiel\*, Frank Pauer, George M. Sheldrick und Dietmar Stalke

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

Eingegangen am 13. Oktober 1989

**Key Words:** Cyclotetrasilazanes / Ring contraction / Cyclotrisilazanes

## Ring Contractions of Octamethylcyclotetrasilazanes to Silyl-Substituted Cyclotrisilazanes

Reaction of the mono- and dilithium derivatives of bis(fluorsilyl)-substituted cyclotetrasilazanes with fluorosilanes and fluoroboranes leads to ring contraction with formation of cy-

clotrisilazanes (**1–8**). The isomerisation is proved by the crystal structure determination of **1** and by NMR spectroscopy.

Aufgrund der leichten Spaltbarkeit der Si–N-Bindung führen Reaktionen des Octamethylcyclotetrasilazans und seiner Lithiumsalze mit den meisten Reaktionspartnern unter Spaltung des Si–N-Ringgerüsts zur Bildung von acyclischen Silazanen<sup>1–5</sup>. Ein völlig anderes Reaktionsverhalten wird gegenüber Fluorsilanen und -boranen beobachtet. Mono- und dilithiierte Octamethylcyclotetrasilazane reagieren mit Fluorsilanen bzw. -boranen bei tiefen Reaktionstemperaturen unter Lithiumfluorid-Abspaltung und Erhalt des Si–N-Achtringerüsts zu mono- und disubstituierten Cyclotetrasilazanen<sup>6,7</sup>. Hohe Reaktionstemperaturen führen unter Ringkontraktion und Substitution zur Bildung isomerer Sechs- und Vierringsysteme<sup>7</sup>. Unbekannt war bislang die Ringgröße und Struktur von tri- und tetrasubstituierten Verbindungen des Octamethylcyclotetrasilazans.

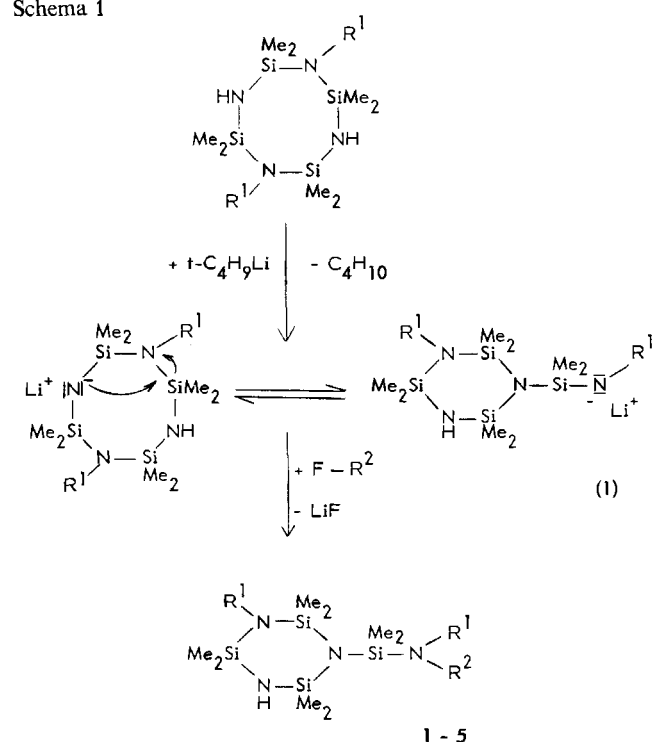
Bis(fluorsilyl)-substituierte Cyclotetrasilazane lassen sich bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit *tert*-Butyllithium sowohl mono- als auch dilithiierten. Die Umsetzung von monolithiierten disilylsubstituierten Cyclotetrasilazanen mit einem Fluorsilan bzw. Fluorboran bei  $-30^{\circ}\text{C}$  führte zu den Kontraktionsprodukten **1–5**, deren Konstitution durch die Röntgenstrukturanalyse von **1** (Abb. 2) aufgeklärt wurde. Die Bildung eines trisubstituierten Cyclotetrasilazans wird nicht beobachtet.

Für die Bildung der Kontraktionsprodukte **1–5** (Gl. 1) wird folgender Umlagerungsmechanismus vorgeschlagen: Bei der Isomerisierung zum Sechsring öffnet sich eine dem Fluorsilylsubstituenten (=  $\text{R}^1$ ) benachbarte Si–N-Bindung. Eine Erklärung hierfür ist in dem I-Effekt der Fluorsilylgruppe zu sehen, der zu einer Streckung und somit Schwächung der benachbarten endocyclischen Si–N-Bindung führt. Diese Tendenz zur Isomerisierung konnte durch Röntgenstrukturanalysen experimentell nachgewiesen werden<sup>7</sup>. Der Drittsubstituent greift an der Seitenkette des Sechsringansions an (Gl. 1).

Sechsgliedrige Ringe (**6–8**) entstehen ebenfalls in Reaktionen dilithierter silylsubstituierter Achtringe mit Fluorsilanen (Gl. 2).

Die Verbindungen **3–8** sind unzerstört destillierbare farblose Flüssigkeiten, **1** und **2** kristalline Festkörper.

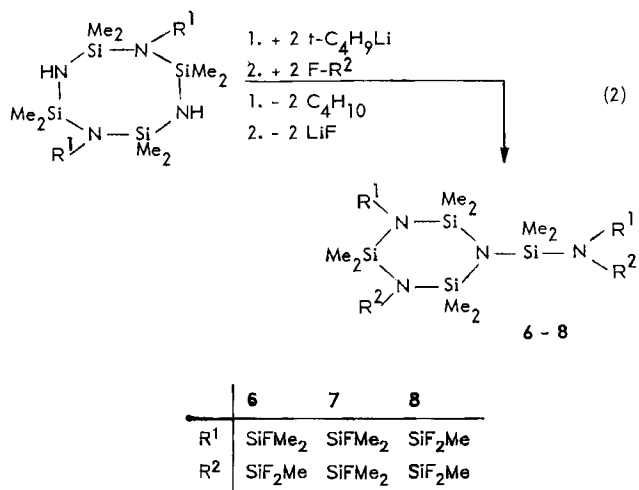
Schema 1



	1	2	3	4	5
$\text{R}^1$	$\text{SiF}_2\text{CMe}_3$	$\text{SiF}_2\text{Me}$	$\text{SiF}_2\text{Ph}$	$\text{SiFMe}_2$	$\text{SiF}_2\text{Me}$
$\text{R}^2$	$\text{SiF}_2\text{Me}$	$\text{SiF}_2\text{CMe}_3$	$\text{SiF}_2\text{Me}$	$\text{SiFMe}_2$	$\text{BFN}(\text{SiMe}_3)_2$

Die Isomerisierung zu den Sechsringen wird NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Exemplarisch wird das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **7** vorgestellt (Abb. 1). Für die  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen werden erwartungsgemäß drei chemische Verschiebungen im Verhältnis 1:2:1 = a:b:c gefunden. Die Gruppen a und c sind jeweils zu einem Triplet aufgespalten. Eine Zuordnung dieser Signale ist anhand eines Vergleichs mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des ebenfalls  $\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiFMe}_2)$ -

Schema 2



substituierten Cyclotrisilazans **4** möglich. Die SiMe<sub>2</sub>-Gruppe (b) tritt als Dublett ( $^4J_{CF} = 2.6$  Hz) von Triplets ( $^6J_{CF} = 0.4$  Hz) auf. Die Resonanzen der Fluorsilylsubstituenten ergeben für die an das Ringsystem gebundenen Me<sub>2</sub>-FSi(I)-Gruppen ein Dublett, während die der an der Seitenkette gebundenen Me<sub>2</sub>-FSi(II)-Substituenten zu einem Dublett von Dubletts ( $^2J_{CF}/^4J_{CF}$ ) aufgespalten sind.

#### Kristallstruktur von 1

Das Cyclotrisilazan **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Abb. 2). Der Si–N-Sechsring liegt in einer verzerrten Wannenform vor. Die endocyclischen Si–N-Bindungslängen der silylsubstituierten Stickstoffatome N(1) und N(3) sind mit 176.3–177.5 (Tab. 1) signifikant

länger als die Si–N-Abstände des N(2)-Stickstoffatoms mit 171.4 bzw. 172.2 pm. Die Si–N-Abstände der fluorsubstituierten Siliciumatome sind aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Fluoratome verkürzt.

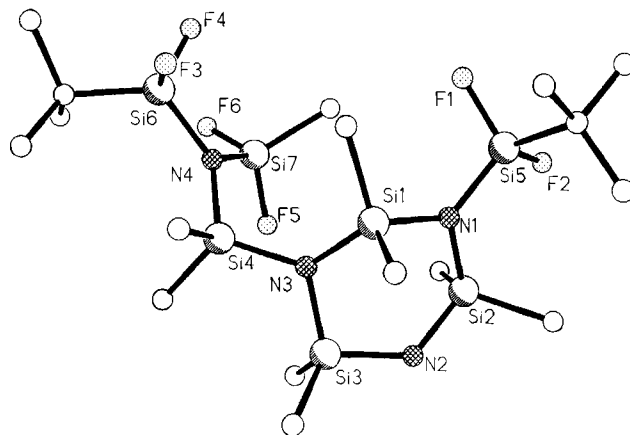
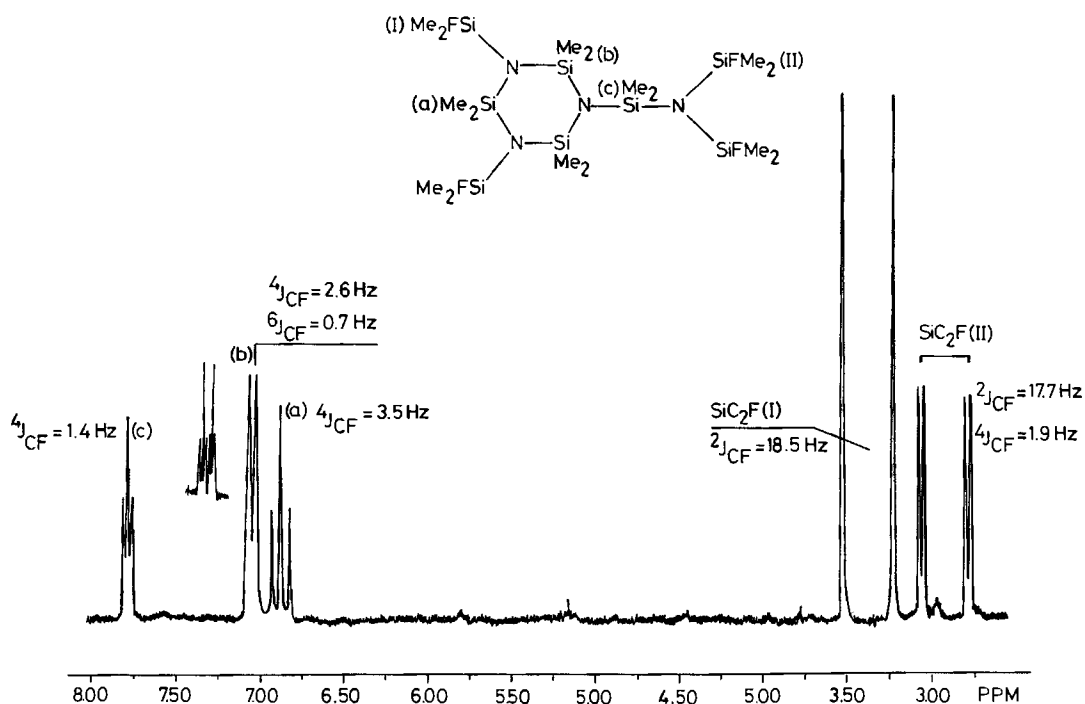


Abb. 2. Kristallstruktur von 1

#### Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. – Massenspektren: CH-5-Spektrometer, Varian. – NMR-Spektren: 30proz. Lösungen in CDCl<sub>3</sub>; TMS, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, intern; Bruker-WP-80- oder -AM-250-Kernresonanzgerät. – Die Reinheit von **1–8** wurde Massen- und NMR-spektroskopisch überprüft. Von **1** liegt zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse vor.

*Verbindungen 1–8:* 20 mmol des entsprechenden Bis(fluorsilyl)cyclotetrasilazans in 100 ml *n*-Hexan werden bei 0°C mit 20 mmol (**1–5**) bzw. 40 mmol (**6–8**) *tert*-Butyllithium (15proz. in *n*-Pentan) lithiiert. Zur vollständigen Butan-Abspaltung wird die Lösung auf

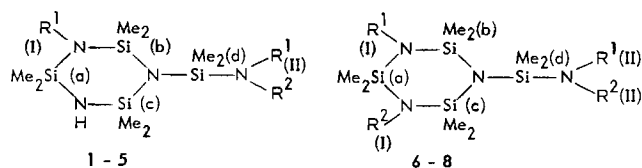
Abb. 1 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 7

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von 1

Si(1)-N(1)	176.6 (9)	Si(1)-N(3)	177.5 (7)
Si(2)-N(1)	176.6 (7)	Si(2)-N(2)	171.4 (10)
Si(3)-N(2)	172.2 (9)	Si(3)-N(3)	176.3 (7)
Si(4)-N(3)	173.6 (8)	Si(4)-N(4)	178.0 (10)
Si(5)-F(1)	158.9 (6)	Si(5)-F(2)	158.7 (7)
Si(5)-N(1)	169.4 (8)	Si(6)-F(3)	157.9 (6)
Si(6)-F(4)	157.3 (8)	Si(6)-N(4)	172.3 (8)
Si(7)-F(5)	158.1 (6)	Si(7)-F(6)	158.2 (6)
Si(7)-N(4)	170.6 (11)		
N(1)-Si(1)-N(3)	110.6(4)	N(1)-Si(2)-N(2)	105.0(4)
N(2)-Si(3)-N(3)	102.6(4)	N(3)-Si(4)-N(4)	111.0(5)
F(1)-Si(5)-F(2)	103.4(4)	F(1)-Si(5)-N(1)	110.9(4)
F(2)-Si(5)-N(1)	105.8(4)	F(3)-Si(6)-F(4)	104.5(4)
F(3)-Si(6)-N(4)	110.2(4)	F(4)-Si(6)-N(4)	105.1(5)
F(5)-Si(7)-F(6)	102.6(3)	F(5)-Si(7)-N(4)	109.3(4)
F(6)-Si(7)-N(4)	107.9(4)	Si(1)-N(1)-Si(2)	114.5(4)
Si(1)-N(1)-Si(5)	126.2(4)	Si(2)-N(1)-Si(5)	119.3(5)
Si(2)-N(2)-Si(3)	126.1(5)	Si(1)-N(3)-Si(3)	114.6(4)
Si(1)-N(3)-Si(4)	120.8(4)	Si(3)-N(3)-Si(4)	119.9(4)
Si(4)-N(4)-Si(6)	124.0(6)	Si(4)-N(4)-Si(7)	119.0(4)
Si(6)-N(4)-Si(7)	117.0(5)		

20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 0.5 h gerührt. Anschließend wird die Aufschlämmung auf -30 °C abgekühlt, und 20 mmol (1-5) bzw. 40 mmol (6-8) des jeweiligen Fluorsilans bzw. Fluorborans werden hinzugegeben. Die Umsetzung mit *tert*-Butyltrifluorsilan erfordert die Zugabe von 10 ml THF. Nach Abtrennung von Lithiumfluorid werden 1-8 durch Destillation im Hochvak. gereinigt. 1 und 2 kristallisieren nach der Destillation. Zur besseren Übersicht der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-NMR-Daten wurden für die Positionsangaben der SiMe<sub>2</sub>-Gruppen bzw. der Silylsubstituenten der tri- (1-5) und tetrasubstituierten Verbindungen (6-8) die in Schema 3 aufgeführten Kennzeichnungen gewählt.

Schema 3



1-(*tert*-Butyldifluorsilyl)-3-[[*tert*-butyldifluorsilyl](difluormethylsilyl)amino]dimethylsilyl]-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (1): Schmp. 94 °C, Ausb. 9.6 g (78%). - MS: *m/z* (%) = 601 (100) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, FI-Messung: 616 (2) M<sup>+</sup>, 601 (100) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.25 SiMe<sub>2</sub> (a) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 1.3 Hz), 0.25 SiMe<sub>2</sub> (c), 0.44 SiMe<sub>2</sub> (d) (tt), 0.49 SiMe<sub>2</sub> (b) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 1.0 Hz), 0.53 SiMeF<sub>2</sub> (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 5.4, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 0.9 Hz), 0.75 NH, 1.03 CMe<sub>3</sub> (I) (<sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1 Hz), 1.06 CMe<sub>3</sub> (II). - <sup>13</sup>C-NMR: δ = -2.84 SiCF<sub>2</sub> (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.8 Hz), 4.53 SiC<sub>2</sub> (a) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.2 Hz), 5.69 SiC<sub>2</sub> (b) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.1 Hz), 6.52 SiC<sub>2</sub> (c), 6.76 SiC<sub>2</sub> (d), 18.33 CC<sub>3</sub> (I) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.2 Hz), 18.66 CC<sub>3</sub> (II) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 20.3 Hz), 26.37 CC<sub>3</sub> (<sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 1.0 Hz), 29.92 CC<sub>3</sub>. - <sup>19</sup>F-NMR: δ = 31.46 SiF<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (I), 31.57 SiF<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (II)\*, 44.84 SiF<sub>2</sub>Me\* (\* AA'XX'-System). - <sup>29</sup>Si-NMR: δ = -35.94 SiF<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (I) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 296.2 Hz), -35.52 SiF<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (II) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 299.5 Hz), -30.65 SiF<sub>2</sub>Me (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 275.6 Hz), -7.03 Si (a), -6.18 Si (d), -1.73 (c), -0.77 Si (b).

1-[[*tert*-Butyldifluorsilyl](difluormethylsilyl)amino]dimethylsilyl]-3-(difluormethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (2): Sdp. 105 °C/0.01 mbar, Schmp. 40 °C, Ausb. 10.12 g (88%). - MS: *m/z* (%) = 559 (40) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.22 SiMe<sub>2</sub> (a) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1 Hz), 0.25 SiMe<sub>2</sub> (c), 0.34 SiMeF<sub>2</sub> (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 5.1 Hz), 0.44 SiMe<sub>2</sub> (d) (tt), 0.45 SiMe<sub>2</sub> (b) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 0.7 Hz), 0.53 SiMeF<sub>2</sub> (II)

(<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 5.3, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 0.9 Hz), 1.06 CMe<sub>3</sub> (<sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1 Hz). - <sup>13</sup>C-NMR: δ = -2.76 SiCF<sub>2</sub> (II) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.8 Hz), -2.78 SiCF<sub>2</sub> (I) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 25.5 Hz), 4.03 SiC<sub>2</sub> (a) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.8 Hz), 5.71 SiC<sub>2</sub> (b) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 0.9 Hz), 5.97 SiC<sub>2</sub> (c), 6.65 SiC<sub>2</sub> (d) (tt), 18.70 CC<sub>3</sub> (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 20.3 Hz), 26.42 CC<sub>3</sub> (<sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 0.9 Hz). - <sup>19</sup>F-NMR: δ = 30.38 SiF<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>\*, 40.86 SiF<sub>2</sub>Me (I), 43.63 SiF<sub>2</sub>Me (II)\* (\* AA'XX'-System). - <sup>29</sup>Si-NMR: δ = -35.37 SiF<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 299.7 Hz), -32.49 SiF<sub>2</sub>Me (I) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 270.7 Hz), -30.72 SiF<sub>2</sub>Me (II) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 274.9 Hz), -7.90 Si (a), -6.09 Si (d), -1.92 Si (c), -1.11 Si (b) (<sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 2.6 Hz).

1-[[*Bis*(difluormethylsilyl)(difluorphenylsilyl)amino]dimethylsilyl]-3-(difluorphenylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (3): Sdp. 160 °C/0.01 mbar, Ausb. 12.1 g (92%). - <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.21 SiMeF<sub>2</sub> (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 5.2, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 0.9 Hz), 0.24 SiMe<sub>2</sub> (c), 0.33 SiMe<sub>2</sub> (d), 0.35 SiMe<sub>2</sub> (a) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1 Hz), 0.52 SiMe<sub>2</sub>, 7.0-7.2, 7.6-7.8 Ph. - <sup>13</sup>C-NMR: δ = -3.32 SiCF<sub>2</sub> (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.2, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.6 Hz), 4.29 SiC<sub>2</sub> (a) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.0 Hz), 5.55 SiC<sub>2</sub> (c), 5.91 SiC<sub>2</sub> (d), 6.21 SiC<sub>2</sub> (b) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.2 Hz), 127.92 (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26.3 Hz), 128.22, 128.34, 130.38 (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26.2 Hz), 131.47, 132.12, 134.50 (<sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 1.2 Hz), 134.55 Ph (I, II). - <sup>19</sup>F-NMR: δ = 34.13 SiF<sub>2</sub>Ph (I), 34.82 SiF<sub>2</sub>Ph (II)\*, 42.21 SiF<sub>2</sub>Me\* (\* AA'XX'-System). - <sup>29</sup>Si-NMR: δ = -48.28 SiF<sub>2</sub>Ph (II) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 268.4 Hz), -48.17 SiF<sub>2</sub>Ph (I) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 268.1 Hz), -31.52 SiF<sub>2</sub>Me (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 274.1 Hz), -7.92 Si (a), -6.20 Si (d), -1.95 Si (c), -0.41 Si (b) (<sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 2.2 Hz).

1-[[*Bis*(fluordimethylsilyl)amino]dimethylsilyl]-3-(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (4): Sdp. 105 °C/0.01 mbar, Ausb. 7.8 g (75%). - MS: *m/z* (%) = 505 (20) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.21 SiMe<sub>2</sub> (a) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 1.8 Hz), 0.23 SiMe<sub>2</sub> (c), 0.26 SiMe<sub>2</sub>F (I) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 7.6 Hz), 0.34 SiMe<sub>2</sub>F (II) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.4 Hz), 0.35 SiMe<sub>2</sub> (d) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 0.6 Hz)\* [\* Triplet überlagert vom SiMe<sub>2</sub>F-(II)-Signal; <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> wurde durch Messung in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bestimmt.]. - <sup>13</sup>C-NMR: δ = 2.93 SiC<sub>2</sub>F (II) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 17.7, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.9 Hz), 3.05 SiC<sub>2</sub>F (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 18.4 Hz), 5.00 SiC<sub>2</sub> (a) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.3 Hz), 6.02 SiC<sub>2</sub> (c) (<sup>6</sup>J<sub>CF</sub> = 0.8 Hz), 7.19 SiC<sub>2</sub> (b) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.3 Hz), 7.46 SiC<sub>2</sub> (d) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.4 Hz). - <sup>19</sup>F-NMR: δ = 28.79 SiF (I), 30.38 SiF (II). - <sup>29</sup>Si-NMR: δ = -10.74 SiMe<sub>2</sub> (a) (<sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 4.0 Hz), -10.28 SiMe<sub>2</sub> (d), -3.56 SiMe<sub>2</sub> (c), -3.19 SiMe<sub>2</sub> (b) (<sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 6.3 Hz), 7.52 SiF (I) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 266.3 Hz), 9.43 SiF (II) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 271.9, <sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 5.1 Hz).

1-[[*Bis*(trimethylsilylamino)fluorboronyl](difluormethylsilyl)amino]dimethylsilyl]-3-(difluormethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (5): Sdp. 120 °C/0.01 mbar, Ausb. 10.9 g (85%). - MS: *m/z* (%) = 626 (12) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.17 SiMe<sub>3</sub> (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 0.3 Hz), 0.19 SiMe<sub>2</sub> (a) (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1 Hz), 0.22 SiMe<sub>2</sub> (c), 0.31 SiMeF<sub>2</sub> (I) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 5.1 Hz), 0.35 SiMe<sub>2</sub> (d) [dt, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 2.6 (D), <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 0.8 Hz (T)], 0.39 SiMe<sub>2</sub> (b) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 0.7 Hz), 0.48 SiMeF<sub>2</sub> (II) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 5.3 Hz). - <sup>11</sup>B-NMR: 27.32. - <sup>13</sup>C-NMR: δ = -2.90 SiCF<sub>2</sub> (I) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 25.6 Hz), -2.82 SiCF<sub>2</sub> (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.0, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.0 Hz), 3.02 SiC<sub>3</sub> (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 0.8 Hz), 3.90 SiC<sub>2</sub> (a) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.9 Hz), 5.62 SiC<sub>2</sub> (c), 6.02 SiC<sub>2</sub> (b), 6.16 SiC<sub>2</sub> (d) [dt, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 4.3 Hz (D)]. - <sup>19</sup>F-NMR: δ = 40.86 SiF<sub>2</sub> (I), 42.80 SiF<sub>2</sub> (II) (<sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 5.6 Hz), 104.50 BF. - <sup>29</sup>Si-NMR: δ = -32.63 SiF<sub>2</sub> (I) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 270.4 Hz), -30.64 SiF<sub>2</sub> (II) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 273.3, <sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 12.2 Hz), -9.22 Si (a), -5.56 Si (d) (<sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 3.3 Hz), -2.58 Si (c), -1.54 Si (b), 4.48 SiMe<sub>3</sub> (<sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 3.8 Hz).

1-(Difluormethylsilyl)-3-[[*Bis*(difluormethylsilyl)(fluordimethylsilyl)amino]dimethylsilyl]-5-(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (6): Sdp. 110 °C/0.01 mbar, Ausb. 10.7 g (88%). - MS: *m/z* (%) = 589 (10) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.24 SiMe<sub>2</sub>F (I) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 7.6 Hz), 0.24 SiMeF<sub>2</sub> (II) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 5.3, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 0.7 Hz), 0.25 SiMeF<sub>2</sub> (I) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 5.0 Hz), 0.27 SiMe<sub>2</sub>F (II) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 7.1, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 0.9 Hz), 0.39 SiMe<sub>2</sub> [dt, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1 Hz (D), <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 0.6 Hz (T)], 0.48 SiMe<sub>2</sub> (b) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 1.2 Hz), 0.50

SiMe<sub>2</sub> [dt, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.6 (D), <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.2 Hz (T)], 0.52 SiMe<sub>2</sub> (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = –2.60 SiCF<sub>2</sub> (II) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.4, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.5 Hz), –2.52 SiCF<sub>2</sub> (I) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 25.2 Hz), 1.93 SiC<sub>2</sub>F (II) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 17.2, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.5 Hz), 3.08 SiC<sub>2</sub>F (I) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 18.3 Hz), 5.86 SiC<sub>2</sub> [dt, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.4 (D), <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.2 Hz (T)], 6.16 SiC<sub>2</sub> (c) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.6, <sup>6</sup>J<sub>CF</sub> = 0.7 Hz), 6.71 SiC<sub>2</sub> (b) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.3, <sup>6</sup>J<sub>CF</sub> = 0.6 Hz), 7.10 SiC<sub>2</sub> [dt, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.8 (D), <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.1 Hz (T)]. – <sup>19</sup>F-NMR: δ = 28.70 SiF (II) (<sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 2.3 Hz), 30.75 SiF (I), 43.42 SiF<sub>2</sub> (II), 43.63 SiF<sub>2</sub> (I). – <sup>29</sup>Si-NMR: δ = –32.17 SiF<sub>2</sub> (I) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 272.4 Hz), –31.73 SiF<sub>2</sub> (II) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 261.0, <sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 5.2 Hz), –7.78 Si (d), –4.88 Si (c), –3.77 Si (b), –1.58 Si (a), 9.43 SiF (I) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 268.4 Hz), 10.37 SiF (II) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 275.1 Hz).

1-[[Bis(fluormethylsilyl)amino]dimethylsilyl]-3,5-bis(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (7): Sdp. 118°C/0.01 mbar, Ausb. 10.2 g (85%). – MS: m/z (%) = 581 (40) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, FI-Messung/ m/z (%) = 596 (10) M<sup>+</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.34 SiMe<sub>2</sub>F (II) (<sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 7.7 Hz), 0.38 SiMe<sub>2</sub>F (II) (<sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 7.3, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1 Hz), 0.39 SiMe<sub>2</sub> (a) (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.7 Hz), 0.41 SiMe<sub>2</sub> (d) (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 0.8 Hz), 0.45 SiMe<sub>2</sub> (b/c) (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.2 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 2.92 SiC<sub>2</sub>F (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 17.7, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.9 Hz), 3.38 SiC<sub>2</sub>F (I) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 18.5 Hz), 6.82 SiC<sub>2</sub> (a) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.5 Hz), 7.04 SiC<sub>2</sub> (b/c) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.6, <sup>6</sup>J<sub>CF</sub> = 0.7 Hz), 7.79 SiC<sub>2</sub> (d) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.4 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = 29.90 SiF (I) (<sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 1.0 Hz), 30.74 SiF (I). – <sup>29</sup>Si-NMR: δ = –9.96 Si (d) (<sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 3.5 Hz), –5.74 Si (b/c) (<sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 4.0 Hz), –2.87 Si (a) (<sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 4.8 Hz), 8.74 SiF (I) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 268.2 Hz), 9.46 SiF (II) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 271.6 Hz).

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>–1</sup>) für **1**

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3770(4)	3530(1)	426(2)	31(1)
Si(2)	1835(4)	2455(1)	362(2)	34(1)
Si(3)	5062(4)	2373(1)	1179(2)	38(1)
Si(4)	6068(4)	3557(1)	2056(2)	36(1)
Si(5)	437(4)	3658(1)	–93(2)	33(1)
Si(6)	5712(4)	4755(1)	3006(2)	38(1)
Si(7)	3728(4)	3742(1)	3092(2)	40(1)
F(1)	373(8)	4217(3)	529(3)	48(2)
F(2)	–865(7)	3239(3)	70(3)	44(2)
F(3)	6019(8)	5128(2)	2214(3)	45(2)
F(4)	4331(8)	5065(3)	3251(4)	58(3)
F(5)	3850(8)	3026(2)	3135(4)	56(3)
F(6)	3924(8)	3925(3)	4065(3)	59(3)
N(1)	1972(9)	3247(3)	223(4)	22(3)
N(2)	3570(11)	2186(3)	417(5)	36(3)
N(3)	4821(9)	3157(3)	1319(4)	25(3)
N(4)	5167(11)	4029(3)	2701(5)	37(3)
C(1)	3681(14)	4359(4)	619(6)	39(4)
C(2)	4577(13)	3430(5)	–520(6)	42(4)
C(3)	1178(14)	2307(5)	1355(7)	51(5)
C(4)	633(15)	2075(5)	–544(7)	54(5)
C(5)	6699(14)	2193(5)	730(7)	57(5)
C(6)	5100(16)	1903(5)	2146(7)	54(5)
C(7)	7251(14)	3049(5)	2805(7)	53(5)
C(8)	7320(14)	4006(5)	1534(7)	54(5)
C(9)	–100(13)	3949(4)	–1220(6)	36(4)
C(10)	–1653(14)	4199(6)	–1311(8)	58(5)
C(11)	–66(17)	3442(5)	–1838(6)	62(6)
C(12)	900(16)	4467(5)	–1377(7)	60(6)
C(13)	7287(14)	4875(4)	3897(6)	38(4)
C(14)	8710(15)	4683(6)	3680(8)	63(6)
C(15)	7371(19)	5557(5)	4105(8)	86(7)
C(16)	7042(17)	4520(6)	4686(7)	77(6)
C(17)	1900(15)	3945(6)	2557(8)	63(5)

1-[[Bis(difluormethylsilyl)amino]dimethylsilyl]-3,5-bis(difluormethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (**8**): Sdp. 120°C/0.01 mbar, Ausb. 9.1 g (74%). – MS: m/z (%) = 597 (10) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, FI-Messung: 612 (2) M<sup>+</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.21 SiMeF<sub>2</sub> (I) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 5.0 Hz), 0.24 SiMeF<sub>2</sub> (II) (<sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 5.6, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 0.7 Hz), 0.35 SiMe<sub>2</sub> (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 0.7 Hz), 0.45 SiMe<sub>2</sub> (b/c) (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.0 Hz), 0.46 SiMe<sub>2</sub> (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = –3.37 SiCF<sub>2</sub> (II) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.8, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.5 Hz), –2.58 SiCF<sub>2</sub> (I) (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 23.4 Hz), 5.31 SiC<sub>2</sub> (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.2 Hz), 6.16 SiC<sub>2</sub> (b/c) (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.9 Hz), 6.71 SiC<sub>2</sub> (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.2 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = 42.40 SiF<sub>2</sub> (II), 43.99 SiF<sub>2</sub> (I). – <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 31.71 SiF<sub>2</sub> (I) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 272.8 Hz), –31.27 SiF<sub>2</sub> (II) (<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 273.9 Hz), –5.92 Si (c), –2.86 Si (b), 0.23 Si (a).

Kristallstrukturanalyse von **1**<sup>8)</sup>: Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer bei graphitmonochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 71.069 pm) durchgeführt. Die Messung erfolgte bei –85°C. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert. Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen thermischen Parametern nach dem Reitermodell verfeinert. – Kristallographische Daten: Kristallgröße 0.4 × 0.2 × 0.2 mm<sup>3</sup>, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, a = 934.9(4), b = 2203.9(6), c = 1595.7(5) pm, β = 100.62(8)°, V = 3.231 nm<sup>3</sup>, Z = 4, D<sub>ber</sub> = 1.269 Mg m<sup>–3</sup>, μ = 0.34 nm<sup>–1</sup>, Anzahl der gemessenen Reflexe (2θ<sub>max</sub> = 45°) 4266, unabhängige 4125, beobachtete [F > 4σ(F)] 2362, R = 0.086, R<sub>w</sub> = 0.080 [w<sup>–1</sup> = σ<sup>2</sup>(F) + 0.0008 · F<sup>2</sup>], verfeinerte Parameter 307, letzte Differenz-Fourier-Synthese: größtes Maximum 5.8 × 10<sup>2</sup>, größtes Minimum 5.5 × 10<sup>2</sup> e nm<sup>–3</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 124856-43-5 / **2**: 124856-44-6 / **3**: 124890-60-4 / **4**: 124856-45-7 / **5**: 124890-61-5 / **6**: 124856-46-8 / **7**: 124856-47-9 / **8**: 124856-48-0 / SiF<sub>3</sub>Me: 373-74-0 / SiF<sub>3</sub>CMMe<sub>3</sub>: 60556-38-9 / SiF<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>: 353-66-2 / BF<sub>2</sub>N(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 2251-46-9 / 1,5-Bis(tert-Butyldifluorsilyl)octamethylcyclotetrasilazan: 124856-49-1 / 1,5-Bis(difluormethylsilyl)octamethylcyclotetrasilazan: 124856-50-4 / 1,5-Bis(difluorphenylsilyl)octamethylcyclotetrasilazan: 115421-12-0 / 1,5-Bis(fluordimethylsilyl)octamethylcyclotetrasilazan: 124856-51-5

<sup>1)</sup> U. Wannagat, E. Bogusch, P. Geymayer, *Monatsh. Chemie* **95** (1964) 801.

<sup>2)</sup> W. Fink, *Angew. Chem.* **78** (1966) 803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 760.

<sup>3)</sup> P. Geymayer, E. G. Rochow, *Angew. Chem.* **77** (1965) 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 592.

<sup>4)</sup> U. Wannagat, E. Bogusch, *Monatsh. Chemie* **102** (1971) 1806.

<sup>5)</sup> O. J. Scherer, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A*, **3** (1968) 281.

<sup>6)</sup> K. Dippel, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **100**, (1988) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1074.

<sup>7)</sup> K. Dippel, *Dissertation*, Univ. Göttingen, 1989.

<sup>8)</sup> Weitere Informationen zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320025, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.