

Trisilazan-1-yl-cyclodisilazane – Expansionen, Kontraktionen und Ringkopplungen

Kerstin Dippel und Uwe Klingebiel*

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

Eingegangen am 7. März 1990

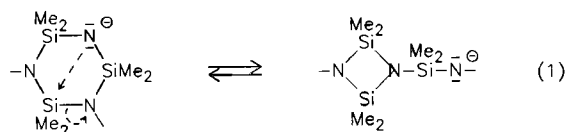
Key Words: Cyclodisilazanes / Ring expansion / Ring contraction / Ring coupling

Trisilazan-1-yl-cyclodisilazanes – Expansions, Contractions, and Ring Couplings

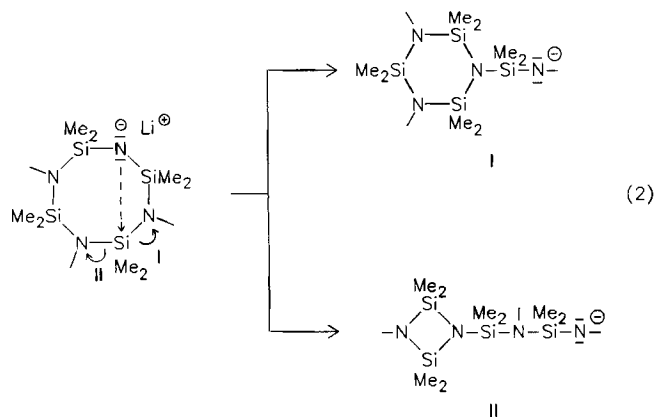
Lithiated trisilazan-1-yl-cyclodisilazanes react in different ways. The lithium derivatives of **2** and **3** react with fluorosilanes with substitution to give **4** and **5**. In the reaction of dilithiated **3** with chlorotrimethylsilane the cyclotrisilazane **6** is formed by ring expansion. In the same reaction the symmetrically substituted four-membered ring **7** is obtained, which is

formed by ring contraction of the anion of **6**. The silyl-bridged ring systems **8–11** are obtained on reaction of dilithiated **3** with fluorosilanes and $F_2BN(SiMe_3)_2$. An analogous silyl-bridged four-membered ring system **12** is formed in the reaction of the eight-membered ring anion with $F_3SiN(SiMe_3)_2$.

Reaktionen von lithiierten Hexamethylcyclotrisilazanen (HMCTS) und Octamethylcyclotetrasilazanen (OMCTS) mit Halogensilanen unterliegen häufig anionischen Gerüstumlagerungen. So steht das Anion des HMCTS in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit dem Anion des isomeren Vierringsystems^{1–3} (Gl. 1). Die Lage des Gleichgewichts wird durch elektronische und kinetische Einflüsse der Substituenten bestimmt³.



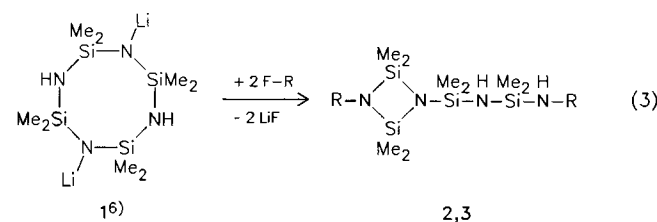
Lithiierte OMCTS isomerisieren in Abhängigkeit von der Zahl der silylsubstituierten Stickstoffatome entweder zu Cyclotrisilazanen (**I**) oder zu Trisilazan-1-yl-cyclodisilazanen (**II**)^{4,5}. Die Kontraktionstendenz wird auch hier durch thermische, elektronische und kinetische Effekte beeinflusst⁵.



In dieser Arbeit berichten wir über das Reaktionsverhalten der zu OMCTS isomeren lithiierten Trisilazan-1-yl-cyclodisilazan **II**.

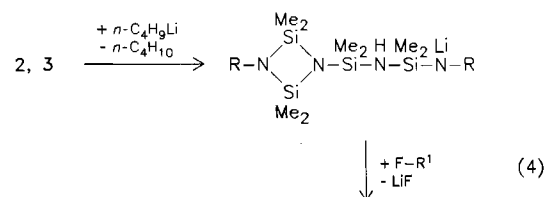
Ergebnisse

Die Trisilazan-1-yl-cyclodisilazane **2** und **3** werden in der Reaktion von dilithiierten OMCTS **1**⁶ mit *tert*-Butyltrifluorsilan oder Fluortrimethylsilan unter Ringkontraktion in guten Ausbeuten erhalten⁵.



	2 ⁵)	3 ⁵)
R	SiF ₂ CMe ₃	SiMe ₃

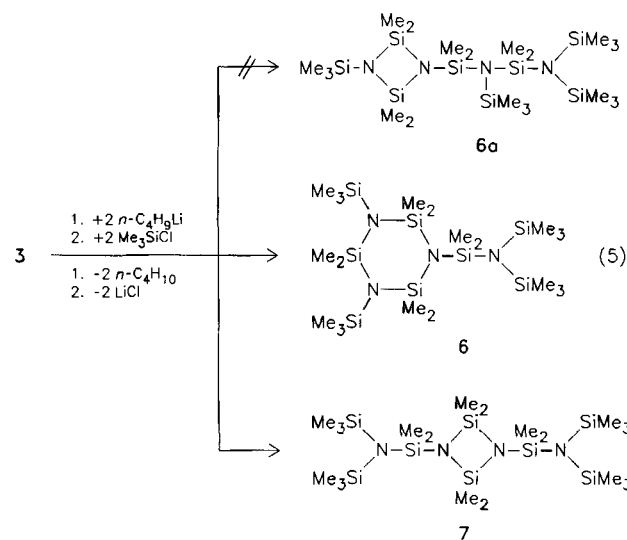
Aufgrund ihrer N–H-funktionalen Seitenkette sind die Trisilazan-1-yl-cyclodisilazane **2** und **3** geeignete Bausteine für den Aufbau größerer Moleküle. Die Monolithierung von **2** und **3** erfolgt am endständigen Stickstoffatom. Das Lithiumderivat reagiert mit Fluorsilanen zu den Cyclodisil-



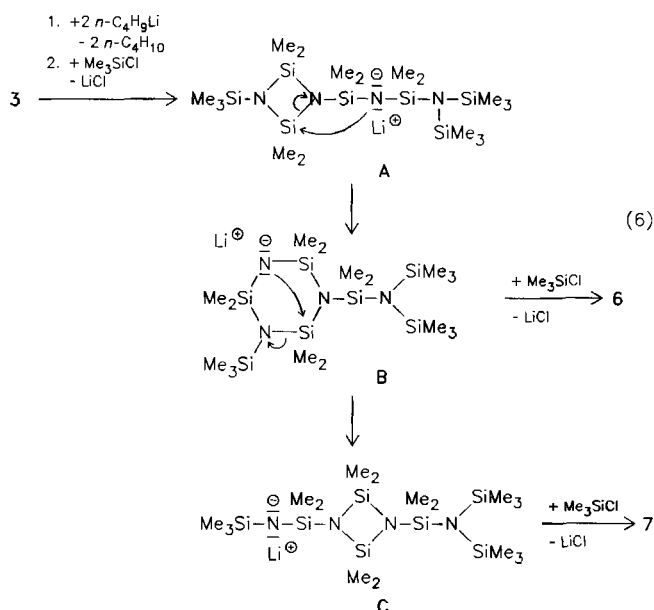
	4	5
R	SiF ₂ CMe ₃	SiMe ₃
R ¹	SiF ₂ Me	SiF ₂ CMe ₃

lazanen **4** und **5** (Gl. 4). Bei der Darstellung von **5** wird als Nebenprodukt **9** gebildet.

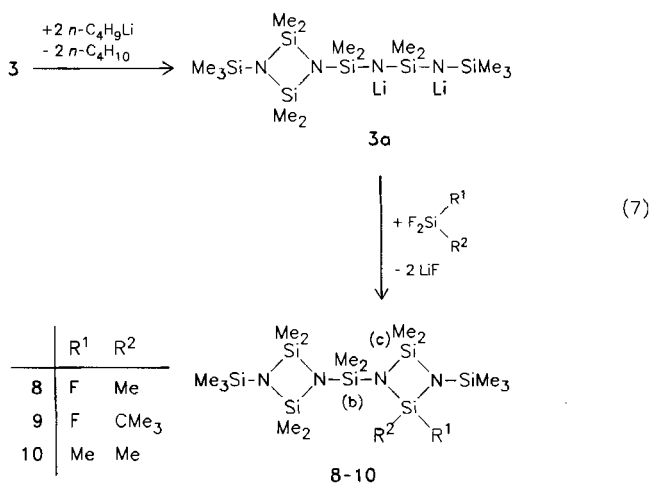
Das Dilithiumderivat von **3** zeigt in Abhängigkeit vom eingesetzten Halogensilan und den Reaktionsbedingungen ein variables Reaktionsverhalten. Die Reaktion mit Chlortrimethylsilan führt nicht zum Tetrasubstitutionsprodukt **6a**, vielmehr werden die strukturisomeren Verbindungen **6** und **7** im Verhältnis 1:3 isoliert (Gl. 5).



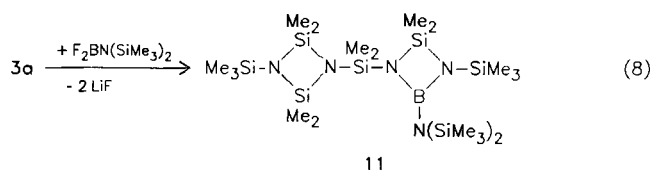
Für die Bildung von **6** und **7** wird folgender Reaktionsablauf angenommen (Gl. 6): Das intermediär gebildete Vierring-Anion **A** wird zum strukturisomeren Sechsring-Anion **B** aufgeweitet^(6,7). **B** reagiert mit Chlortrimethylsilan zu **6** und isomerisiert zum Vierringsystem **C**. **7** entsteht aus **C** und Chlortrimethylsilan. Für den dargestellten Reaktionsverlauf wird eine kinetische Steuerung angenommen, da eine Substitution von **A** mit Me₃SiCl nicht gelang. Durch die zwei an der Seitenkette bereits vorhandenen Silylsubstituenten wird in **A** die Bindung eines weiteren Substituenten an diese sterisch erschwert. **6** und **7** dagegen werden aufgrund ihrer zunehmend höheren Symmetrie dem sterischen Anspruch aller vier Silylsubstituenten gerecht.



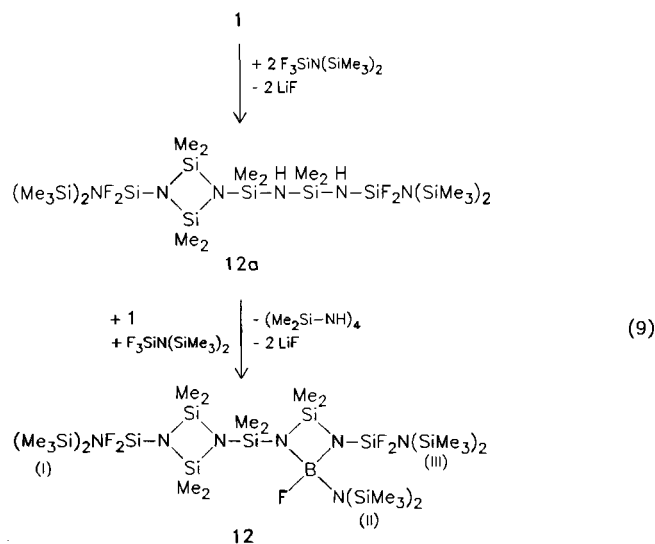
Bei der Umsetzung des dilithiierten Cyclodisilazans **3a** mit Di- oder Trifluorsilanen im Molverhältnis von 1:2 wird keines der möglichen Tetrasubstitutionsprodukte erhalten. In diesem Fall weicht das Vierringsystem über eine intramolekulare Lithiumfluorid-Abspaltung einer „sterischen Überladung“ des Moleküls aus. Aus dieser Kondensationsreaktion resultieren die Verbindungen **8–10**, bei denen jeweils zwei Cyclodisilazane über eine Dimethylsilylbrücke verknüpft sind (Gl. 7).



Der in Gl. (7) dargestellte Reaktionsablauf ermöglicht ebenso den Einbau eines Heteroatoms. Durch Umsetzung mit [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorboran konnte auf diesem Weg das Diaza-bora-silacyclobutan **11** erhalten werden (Gl. 8).



Moleküle der gleichen Konstitution wie **8–11** werden bei der Reaktion des dilithiierten OMCTS (**1**) mit [Bis(trimethylsilyl)amino]trifluorsilan erhalten. Dabei erfolgt Ring-

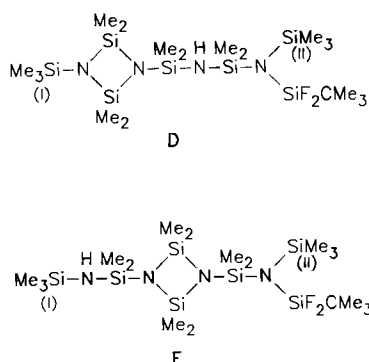


kontraktion zu dem Difluorsilyl-substituierten Vierring **12a** (vgl. Gl. 3). Dieser wird über eine Umlithierungsreaktion erneut lithiiert und reagiert mit noch in Lösung vorhandenem Fluorsilan zu **12** (Gl. 9).

NMR-Spektren von 4–12

Die Konstitutionsaufklärung der Cyclosilazane **4–12** erfolgte NMR-spektroskopisch. Die Cyclodisilazanstruktur von **8–12** wurde zusätzlich durch IR-Aufnahmen belegt.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren des Cyclodisilazans **5** zeigen für die Dimethylsilylgruppen drei chemische Verschiebungen im Intensitätsverhältnis 1:2:1. Ein Signal einfacher Intensität sowie die Resonanzlinie eines Me_3Si -Substituenten sind zu einem Triplett aufgespalten. Danach sind für **5** zwei Strukturisomere **D**, **E** denkbar.



Die Zuordnung erfolgte über die ^{29}Si -NMR-Verschiebung der $\text{Me}_3\text{Si(I)}$ -Gruppe, die mit $\delta = -3.72$ zu hohem Feld verschoben ist. Dies spricht dafür, daß die $\text{Me}_3\text{Si(I)}$ -Gruppe wie in der Ausgangsverbindung **3** [$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3) = -4.09$] bei **5** direkt an den Vierring (Konstitution **D**) gebunden ist. Für das Cyclodisilazan **4** konnte anhand des Aufspaltungsmusters und der Lagekonstanz der $\text{Me}_2\text{CF}_2\text{Si(I)}$ -Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\delta = -39.32$, $^1J_{\text{SiF}} = 288.4$ Hz) gegenüber **2** ($\delta = -39.36$, $^1J_{\text{SiF}} = 288.8$ Hz) ebenfalls die Konstitution **D** gefestigt werden.

Im Fall der Tetrakis(trimethylsilyl)-substituierten Verbindungen **6** und **7** wird die Cyclotrisilazanstruktur (**6**) bzw. die Konstitution eines symmetrisch substituierten Vierringes (**7**) eindeutig durch die Anzahl und das Intensitätsverhältnis der Resonanzen festgelegt.

Die Struktur der verknüpften Vierringsysteme **8–11** konnten anhand folgender IR- und ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Charakteristika belegt werden.

a) Die IR-Spektren von **8–11** weisen eine für disilylierte Cyclodisilazane charakteristische Bande bei 1010 bis 1025 cm^{-1} auf, die der Si_2N_2 -Gerüstschiwingung zugeordnet werden kann⁸⁾.

b) Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale des $(\text{SiMe}_2\text{N})_2$ -Vierringes liegen jeweils im erwarteten Bereich und weichen nur geringfügig von den entsprechenden Resonanzen der Ausgangsverbindungen **3** ab (Tab. 1). Die Signale der an den $(\text{SiMe}_2\text{N})_2$ -Vierring gebundenen Me_3Si -Gruppe sind in allen Spektren von **8–11** nahezu lagekonstant gegenüber **3** (Tab. 1).

Tab. 1. Vergleichende, relativ lagekonstante NMR-Signale von **3**, **8–11**

	$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^{29}\text{Si}$	
	$(\text{SiMe}_2\text{N})_2$	SiMe_3	$(\text{SiMe}_2\text{N})_2$	SiMe_3	$(\text{SiMe}_2\text{N})_2$	SiMe_3
3	0.24	0.001	5.26	2.33	3.24	-4.09
8	0.27	0.001	5.37	2.36	3.72	-4.00
9	0.26	0.001	5.38	2.31	3.87	-4.09
10	0.25	0.003	5.57	2.36	3.25	-4.14
11	0.26	0.002	5.58	2.35	3.46	-4.15

c) In den ^{29}Si -NMR-Spektren von **8–11** wird eine Hochfeldverschiebung im Bereich von $\delta = -19.6$ bis -20.7 beobachtet, welche der Resonanz der ringverbrückenden Dimethylsilylgruppe zugeordnet wird. Drei über zwei Dimethylsilylbrücken verknüpfte Cyclodisilazane, deren Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde, zeigen im ^{29}Si -NMR-Spektrum für die verbrückende Dimethylsilylgruppe eine Hochfeldverschiebung im gleichen Bereich⁹⁾.

Verbindung **12** konnte anhand eines NMR-spektroskopischen Vergleichs mit **8–11** dieselbe Grundstruktur zugeordnet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **12** zeigt für eine der beiden $\text{Me}_3\text{Si(II)}$ -Gruppen eine Kopplungskonstante von 2.4 Hz, während für die zweite $\text{Me}_3\text{Si(II)}$ -Gruppe keine Kopplung beobachtet wird. Die auch in **8** und **9** beobachtete Nichtäquivalenz der Methylprotonen der $\text{SiMe}_2(\text{b})$ - und $\text{SiMe}_2(\text{c})$ -Gruppe beruht auf der Chiralität des SiF -Ringatoms.

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

Experimenteller Teil

MS: Varian CH-5. – NMR: 30proz. Lösungen in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ (**4**, **5**) bzw. CDCl_3 (**6–12**); TMS, C_6F_6 intern, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ extern; Bruker AM-250-Kernresonanzgerät.

Verbindungen **4**, **5**: Lösungen von 0.20 mol des Cyclodisilazans **2** bzw. **3**⁵⁾ in 100 ml *n*-Hexan werden bei 0°C (**2**) bzw. Raumtemp. (**3**) mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium versetzt. Die Lösung von **2** wird zur vollständigen Butan-Abspaltung auf Raumtemp. erwärmt, die Lösung von **3** 1 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Kühlen auf -30°C werden 0.020 mol des entsprechenden Fluorsilans eingeleitet bzw. zugetropft. Das Rohprodukt wird im Hochvak. in eine Kühlfalle kondensiert. Die Reinigung von **4** und **5** erfolgt durch Destillation.

1-(*tert*-Butyldifluorsilyl)-3-[5-*tert*-butyl-5,5-difluor-4-(difluormethylsilyl)-1,1,3,3-tetramethyltrisilazan-1-yl]-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (**4**): Sdp. $92^\circ\text{C}/0.01$ mbar; Ausb. 6.7 g (54%). – MS (FI-Messung): m/z (%) = 616 (16) [M^+], 601 (100) [$\text{M} - \text{CH}_3$]⁺. – ^{13}C -NMR: $\delta = -3.02$ SiCF_2 ($^2J_{\text{CF}} = 23.0$, $^4J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz), 3.52 SiC_2 , 3.90 SiC_2 , 5.15 (NSiC_2)₂, 16.81 CC_3 ($^2J_{\text{CF}} = 21.7$ Hz), 18.72 CC_3 ($^2J_{\text{CF}} = 20.2$ Hz), 25.41 CC_3 , 26.25 CC_3 ($^2J_{\text{CF}} = 0.8$ Hz). – ^{19}F -NMR: $\delta = 19.24$ SiF_2CMe_3 (Ring), 28.32 SiF_2CMe_3 (Kette), 41.52 SiF_2Me . – ^{29}Si -NMR: -39.32 SiF_2CMe_3 ($^1J_{\text{SiF}} = 288.4$ Hz), -35.32 SiF_2CMe_3 ($^1J_{\text{SiF}} = 298.8$ Hz), -32.20 SiF_2Me ($^1J_{\text{SiF}} = 271.7$ Hz), -11.23 [(NSi)₂ - Si], -3.00 Si - N(SiF_2)₂, 7.08 (N - Si_2)₂.

1-[5-*tert*-Butyl-5,5-difluor-4-(trimethylsilyl)-1,1,3,3-tetramethyltrisilazan-1-yl]-2,2,4,4-tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (**5**): Sdp. $95^\circ\text{C}/0.01$ mbar; Ausb. 6.7 g (60%). – MS: m/z (%) = 543 (100) [$\text{M} - \text{CH}_3$]⁺, FI-Messung: 558 (6) [M^+]. – ^1H -NMR:

$\delta = -0.01 \text{ SiMe}_3, 0.20 \text{ SiMe}_2, 0.31 \text{ SiMe}_3$ ($^2J_{\text{HF}} = 0.9 \text{ Hz}$), $0.34 \text{ (NSiMe}_2)_2, 0.39 \text{ SiMe}_2$ ($^5J_{\text{HF}} = 0.8 \text{ Hz}$), $1.09, \text{ CMe}_3$ ($^4J_{\text{HF}} = 1.2 \text{ Hz}$). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.52 \text{ SiC}_3, 4.15 \text{ SiC}_2, 4.42 \text{ SiC}_3$ ($^4J_{\text{CF}} = 2.0 \text{ Hz}$), $5.52 \text{ (NSiC}_2)_2, 5.76 \text{ SiC}_2$ ($^4J_{\text{CF}} = 1.9 \text{ Hz}$), 18.37 CC_3 ($^2J_{\text{CF}} = 22.0 \text{ Hz}$), 27.43 CC_3 . — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 34.40$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -34.04 \text{ SiF}$ ($^1J_{\text{SiF}} = 296.5 \text{ Hz}$), $-12.61 \text{ [(NSi)}_2\text{-Si]}$, $-5.14 \text{ Me}_2\text{SiNSiF}_2, -3.72 \text{ SiMe}_3$ (Ring), $3.86 \text{ (NSi)}_2, 4.80 \text{ SiMe}_3$ (Kette).

Verbindungen 6, 7: 20 mmol (8.7 g) **3**⁵⁾ in 100 ml *n*-Hexan werden mit 40 mmol *n*-Butyllithium dimetalliert. Zur Butan-Abspaltung wird 1 h zum Sieden erhitzt. Anschließend werden 20 ml THF und 40 mmol (4.3 g) Chlortrimethylsilan zugegeben, und die Lösung wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. **7** kristallisiert nach Abtrennung des Lithiumchlorids aus. **6** wird bei der Destillation des Rückstandes erhalten.

1-[[Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilyl]-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-3,5-bis(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (6): Sdp. $140^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$; Schmp. 60°C , Ausb. 2.3 g (20%). — MS: m/z (%) = 565 (20) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.20, 0.25 \text{ SiMe}_3, 0.34, 0.35 \text{ SiMe}_2, 0.41 \text{ SiMe}_2\text{N(SiMe}_2)_2$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 5.70, 6.05 \text{ SiC}_3, 8.12 \text{ SiC}_2\text{N(SiC}_2)_2, 9.15, 9.25 \text{ SiC}_2$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -8.78 \text{ SiMe}_2$ (Kette), $-5.83 \text{ SiMe}_2\text{(N-SiMe}_2)_2, -2.81 \text{ SiMe}_2\text{(N-SiMe}_3)_2, 0.70, 1.70 \text{ SiMe}_3$.

1,3-Bis[[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilyl]-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (7): Schmp. 105°C , Ausb. 7.2 g (62%). — MS: m/z (%) = 565 (30) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. — IR: $\tilde{\nu} = 1010 \text{ cm}^{-1}$ (Si_4N_2 -Gerüstschwingung). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.20 \text{ SiMe}_2, 0.21 \text{ SiMe}_3, 0.31 \text{ SiMe}_2$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 5.64 \text{ SiMe}_2, 5.73 \text{ SiMe}_3, 6.97 \text{ SiMe}_2$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -13.52 \text{ SiMe}_2, 2.18 \text{ SiMe}_3, 2.60 \text{ (NSiMe}_2)_2$.

Verbindungen 8–11: 40 mmol des jeweiligen Fluorsilans bzw. Fluorborans werden in 50 ml *n*-Hexan bei -40°C vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 20 mmol der dilithiierten Verbindung **3**⁵⁾, in 50 ml *n*-Hexan gelöst, getropft. Nach Auftauen der Reaktionslösung und Entfernen des entstandenen Lithiumfluorids werden die Produkte **8–11** durch Destillation im Hochvak. gereinigt. **11** liegt nach der Destillation kristallin vor.

[2-Fluor-2,4,4-trimethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan-1-yl][2,2,4,4-tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan-1-yl]dimethylsilylan (8): Sdp. $75^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$; Ausb. 9.3 g (94%). — MS: m/z (%) = 481 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. FI-Messung: 496 (22) $[\text{M}^+]$. — IR: $\tilde{\nu} = 1025 \text{ cm}^{-1}$ (Si_4N_2 -Gerüstschwingung). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.001 \text{ Me}_3\text{Si(NSiMe}_2)_2, 0.03, 0.04 \text{ SiMe}_2, 0.05 \text{ SiMe}_3, 0.26 \text{ (NSiMe}_2)_2, 0.28 \text{ SiMe}_2$ ($^2J_{\text{HF}} = 0.4 \text{ Hz}$), 0.30 ($^5J_{\text{HF}} = 0.4 \text{ Hz}$), 0.33 SiMeF ($^2J_{\text{HF}} = 5.2 \text{ Hz}$). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -0.29 \text{ SiC}_2\text{F}$ ($^2J_{\text{CF}} = 31.2 \text{ Hz}$), $2.07 \text{ SiC}_3\text{NSiF}, 2.36 \text{ C}_3\text{Si(NSiC}_2)_2, 4.08, 4.17 \text{ SiC}_2, 4.76, 4.77 \text{ SiC}_2, 5.34, 5.35, 5.38, 5.39 \text{ (NSiC}_2)_2$. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 53.58$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -27.75 \text{ SiF}$ ($^1J_{\text{SiF}} = 306.0 \text{ Hz}$), $-19.72 \text{ SiMe}_2, -4.00 \text{ Me}_3\text{Si-(NSiMe}_2)_2, -2.46 \text{ SiMe}_3, 2.87 \text{ SiMe}_2$ (Ring), $3.72 \text{ (NSiMe}_2)_2$.

[2-tert-Butyl-2-fluor-4,4-dimethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan-1-yl][2,2,4,4-tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan-1-yl]dimethylsilylan (9): Sdp. $100^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$; Ausb. 9.9 g (92%). — MS: m/z (%) = 538 (1) $[\text{M}^+]$, 523 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. — IR: $\tilde{\nu} = 1020 \text{ cm}^{-1}$ (Si_4N_2 -Gerüstschwingung). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.001 \text{ Me}_3\text{Si-(NSiMe}_2)_2, 0.07, 0.09 \text{ SiMe}_2, 0.09 \text{ SiMe}_3, 0.26, 0.27 \text{ (NSiMe}_2)_2, 0.30$ ($^5J_{\text{HF}} = 0.4 \text{ Hz}$), 0.35 ($^5J_{\text{HF}} = 0.4 \text{ Hz}$) $\text{SiMe}_2, 1.05 \text{ CMe}_3$ ($^4J_{\text{HF}} = 1.1 \text{ Hz}$). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.31 \text{ C}_3\text{Si(NSiC}_2)_2, 2.75 \text{ SiC}_3, 3.54, 3.63 \text{ SiC}_2, 4.02 \text{ SiC}_2, 5.32, 5.32, 5.40, 5.41 \text{ (NSiC}_2)_2, 18.96 \text{ CC}_3$ ($^2J_{\text{CF}} = 25.6 \text{ Hz}$), 26.33 CC_3 . — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 36.63$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -28.38 \text{ SiF}$ ($^1J_{\text{SiF}} = 331.8 \text{ Hz}$), $-19.62 \text{ SiMe}_2, -4.09 \text{ Me}_3\text{Si-(NSiMe}_2)_2, -2.85 \text{ SiMe}_3, 3.87 \text{ (NSiMe}_2)_2, 4.03 \text{ SiMe}_2$ (Ring).

Bis[2,2,4,4-tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan-1-yl]dimethylsilylan (10): Sdp. $85^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$, Ausb. 9.1 g (92%). — MS: m/z (%) = 477 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. FI-Messung: 492 (2) $[\text{M}^+]$. —

IR: $\tilde{\nu} = 1025 \text{ cm}^{-1}$ (Si_4N_2 -Gerüstschwingung). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.001 \text{ SiMe}_2, 0.003 \text{ SiMe}_3, 0.25 \text{ (NSiMe}_2)_2$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.36 \text{ SiC}_3, 3.68 \text{ SiC}_2, 5.57 \text{ (NSiC}_2)_2$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -20.75 \text{ SiMe}_2, -4.14 \text{ SiMe}_3, 3.25 \text{ (NSiMe}_2)_2$.

[2-[[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,4-dimethyl-3-(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-bora-4-silacyclobutyl][2,2,4,4-tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan-1-yl]dimethylsilylan (11): Sdp. $150^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$, Ausb. 10.9 g (90%). — MS: m/z (%) = 590 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. — IR: $\tilde{\nu} = 1010 \text{ cm}^{-1}$ (Si_4N_2 -Gerüstschwingung). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.002 \text{ Me}_3\text{Si(NSiMe}_2)_2, 0.09 \text{ SiMe}_3, 0.12 \text{ SiMe}_2, 0.17 \text{ N(SiMe}_2)_2, 0.26 \text{ (NSiMe}_2)_2, 0.32 \text{ SiMe}_2$. — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 28.48$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.35 \text{ C}_3\text{Si(NSiC}_2)_2, 2.48 \text{ SiC}_3, 3.04, \text{ SiC}_2, 3.35 \text{ N(SiC}_2)_2, 4.10 \text{ SiC}_2, 5.89 \text{ (NSiC}_2)_2$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -19.86 \text{ SiMe}_2, -5.30 \text{ SiMe}_3, -4.15 \text{ Me}_3\text{Si-(NSiMe}_2)_2, -2.23 \text{ N(SiMe}_2)_2, 3.46 \text{ (NSiMe}_2)_2, 4.07 \text{ SiMe}_2$ (Ring).

Zu einer Lösung von 0.05 mol (15.2 g) **1** in 250 ml *n*-Hexan und 50 ml THF werden 0.1 mol (24.5 g) Bis(trimethylsilyl)amino-trifluorsilan hinzugegeben. Die Reaktion wird bis zur Beendigung ($^{19}\text{F-NMR}$ -Kontrolle) bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Rohprodukt vom Lithiumfluorid getrennt und destillativ aufgearbeitet. **12** wird nach der Destillation durch Umkristallisation aus *n*-Hexan rein erhalten.

[2-[[Bis(trimethylsilyl)amino]-3-[[bis(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl]-2-fluor-4,4-dimethylcyclodisilazan-1-yl][3-[[bis(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl]-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan-1-yl]dimethylsilylan (12): Schmp. 95°C , Ausb. 16.6 g (35%). — MS: m/z (%) = 947 (4) $[\text{M}^+]$, 932 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. — IR: $\tilde{\nu} = 1012 \text{ cm}^{-1}$ (Si_4N_2 -Gerüstschwingung). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.09, 0.16 \text{ SiMe}_2, 0.22 \text{ (Me}_3\text{Si)}_2\text{NSiF}_2\text{(NSiMe}_2)_2$ ($^2J_{\text{HF}} = 0.8 \text{ Hz}$) $0.24 \text{ (Me}_3\text{-Si)}_2\text{NSiF}_2\text{(NSiF)}$ ($^2J_{\text{HF}} = 0.8 \text{ Hz}$), 0.27 ($^5J_{\text{HF}} = 2.4 \text{ Hz}$) $0.28 \text{ (Me}_3\text{Si)}_2\text{NSiF}$ $0.37 \text{ (NSiMe}_2)_2, 0.42, 0.44 \text{ SiMe}_2$ (Ring). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 3.43, 3.50 \text{ SiC}_2, 3.87 \text{ (C}_3\text{Si)}_2\text{NSiF}_2\text{(NSiC}_2)_2$ ($^4J_{\text{CF}} = 1.6 \text{ Hz}$), $3.89 \text{ (C}_3\text{Si)}_2\text{NSiF}_2\text{N-SiF}$ ($^4J_{\text{CF}} = 1.2 \text{ Hz}$), $4.43, 4.44 \text{ (C}_3\text{Si)}_2\text{N-SiF}, 4.51, 4.52 \text{ SiC}_2, 5.03, 5.09, 5.11, 5.19 \text{ (NSiC}_2)_2$. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 39.33 \text{ SiF}_2\text{(NSiMe}_2)_2, 40.06 \text{ F(A)-Si-F(A') NSiF(X)}$ [$^2J_{\text{F(A)F(A')}} = 48.0 \text{ Hz}$], $42.52 \text{ F(A)-Si-F(A')NSiF(X)}$ [$^4J_{\text{F(A)F(X)}} = 2.4 \text{ Hz}$], $61.15 \text{ SiF(X)N(A)F-Si-F(A')}$ [$^1J_{\text{F(A)F(X)}} = 0.6 \text{ Hz}$]. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -67.51 \text{ F}_2\text{Si-N-SiF}$ ($^2J_{\text{SiF}} = 223.2 \text{ Hz}$), $-66.16 \text{ SiF}_2\text{(NSiMe}_2)_2$ ($^1J_{\text{SiF}} = 223.9 \text{ Hz}$), -58.42 SiF ($J_{\text{SiF}} = 257.4 \text{ Hz}$), $-18.21 \text{ SiMe}_2, -0.15$ ($^2J_{\text{SiF}} = 3.7 \text{ Hz}$), 3.30 ($^3J_{\text{SiF}} = 4.0 \text{ Hz}$), $(\text{SiMe}_2)_2\text{NSiF}, 5.50 \text{ (Me}_3\text{Si)}_2\text{NSiF}_2\text{(NSiMe}_2)_2, 5.96 \text{ (NSiMe}_2)_2, 6.43 \text{ (Me}_3\text{Si)}_2\text{NSiF}_2\text{NSiF}, 8.42 \text{ SiMe}_2$ (Ring) ($^3J_{\text{SiF}} = 7.0 \text{ Hz}$).

CAS-Registry-Nummern

1: 115421-14-2 / 2: 126978-41-4 / 3: 126978-42-5 / 4: 126978-43-6 / 5: 126978-44-7 / 6: 126978-45-8 / 7: 108148-91-0 / 8: 127002-10-2 / 9: 126978-46-9 / 10: 20124-50-9 / 11: 126978-47-0 / 12: 126978-48-1 / SiF_3Me : 373-74-0 / SiF_3CMe_3 : 60556-38-9 / SiF_3Me_2 : 353-66-2 / $\text{F}_2\text{BN(SiMe}_2)_3$: 2251-46-9 / $\text{F}_3\text{SiN(SiMe}_2)_2$: 2251-47-0

¹⁾ L. W. Breed, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1940.

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

³⁾ U. Klingebiel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 1042.

⁴⁾ K. Dippel, U. Klingebiel, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Chem. Ber.* **123** (1990) 779.

⁵⁾ K. Dippel, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.

⁶⁾ U. Klingebiel, L. Skoda, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 913.

⁷⁾ H. Bürger, R. Mellies, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.* **142** (1977) 55.

⁸⁾ H. Bürger, E. Bogusch, P. Geymayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **349** (1967) 124.

⁹⁾ W. Clegg, M. Hesse, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, L. Skoda, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 1359.