

# Vom Lithium-Derivat des Aminodi-*tert*-butylfluorsilans zu Cyclodi-, -tri- und -tetrasilazanen

Thomas Kottke, Uwe Klingebiel\*, Mathias Noltemeyer, Ursula Pieper, Simone Walter und Dietmar Stalke

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

Eingegangen am 26. Februar 1991

**Key Words:** Lithium (di-*tert*-butylfluorosilyl)amide / Cyclotetrasilazane / 1,3,5-Triamino-2,4,6-trisilazane

## From the Lithium Derivative of Amino-di-*tert*-butylfluorosilane to Cyclodi-, -tri-, and -tetrasilazanes

Aminodi-*tert*-butylfluorosilane  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNH}_2$  reacts with BuLi in hexane to give the lithium derivative **1**, which crystallizes from TMEDA with formation of the dimer **2**  $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNHLi}(\text{TMEDA})]_2$ . LiF elimination from **1** or **2** leads to cyclodi- (**3**), -tri- (**4**), and -tetrasilazane (**6**). **3** is the main

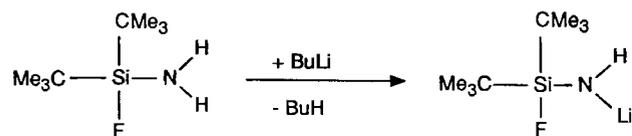
product of the LiF elimination from **2** and **4** the main product resulting from **1**. Cyclotetrasilazane **6** is the most planar eight-membered Si-N ring known so far. Chain compound **5** is the direct precursor of **4**. The crystal structures of **2**, **5**, and **6** are described.

Die Produktpalette der Reaktion von Ammoniak mit Dichlordiorganylsilanen wird weitgehend von der Größe der Organylgruppen gesteuert. Sechs- und achtegliedrige Cyclosilazane sowie höhergliedrige Kondensationsprodukte entstehen beim Einsatz kleiner Organylgruppen<sup>1</sup>. Bei Verwendung voluminöser Gruppen, z. B. den *tert*-Butylgruppen, endet die Kondensation bei der Bildung der Diaminosilane.  $(\text{CMe}_3)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$  neigt selbst unter drastischen Bedingungen nicht zur  $\text{NH}_3$ -Abspaltung<sup>2</sup>. Ein Aminochlorosilan des Typs  $\text{R}_2\text{SiClNH}_2$  konnte als Intermediat in den Ammonolysereaktionen bisher nicht nachgewiesen oder gar isoliert werden.

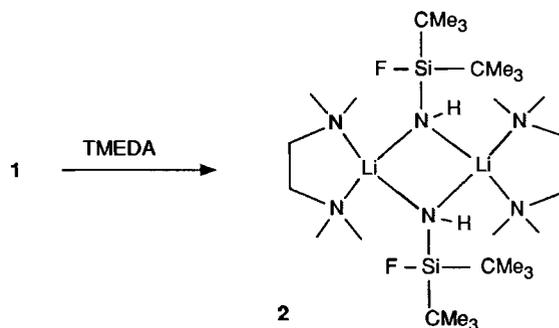
Im Gegensatz zu den anderen Halogensilanen endet aufgrund der starken Si-F-Bindung die Reaktion der Fluorsilane mit Aminen oder Ammoniak auf der Stufe der Addukte, d.h. Aminofluorsilane sind nur durch thermodynamisch bessere Abgangsgruppen als HF, z. B. durch Alkalifluoride, in Umsetzungen von Amidien mit Fluorsilanen zugänglich. In den synthetisierten Aminofluorsilanen ist es wieder die Stärke der Si-F-Bindung, die eine intra- oder intermolekulare HF-Kondensation verhindert.  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNH}_2$  z. B. ist eine ohne Zersetzung destillierbare Verbindung<sup>3</sup>. Das bisher als Zwischenprodukt beschriebene Lithium-(di-*tert*-butylfluorsilyl)amid<sup>3-5</sup> konnte isoliert werden. In dieser Arbeit stellen wir seine Synthese, Kristallstruktur und Reaktionen vor.

### Ergebnisse und Diskussion

(Di-*tert*-butylfluorsilyl)amin reagiert mit Butyllithium in Hexan zum Lithiumderivat **1** und Butan.



**1** ist in unpolaren Lösungsmitteln fast unlöslich. Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin, TMEDA, löst das Lithiumderivat und ermöglicht ein Umkristallisieren. In  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung wird eine starke Linienverbreiterung der *tert*-Butyl-NMR-Signale beobachtet. Außerdem sind diese chemisch nicht äquivalent ( $\delta^1\text{H} = 1.03$  und  $1.28$ ,  $\delta^{13}\text{C} = 27.46$  und  $29.37$ ,  $\text{CC}_3$ ). Aus dem Integral der Protonensignale ergibt sich die Koordination eines TMEDA-Moleküls pro Molekül Lithium-Verbindung. Diese Befunde sind mit tetraedrischen Stickstoffatomen und somit dem Vorliegen eines Dimers **2** zu deuten.



Werden die Kristalle von **2** in THF vermessen, treten die *tert*-Butylgruppen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als scharfes Signal auf. Dieses deutet auf Ligandenaustausch unter Monomerenbildung hin. Verbindung **2** kristallisiert als dimeres Lithium-(fluorsilyl)amid (Abb. 1). Senkrecht durch das Zentrum der Ebene des  $(\text{LiN})_2$ -Vierrings verläuft eine zweizählige Achse. Die Lithiumatome sind von beiden Stickstoffatomen des Dimers und mit je einem TMEDA-Molekül koordiniert. Durch den bidentalen Donor TMEDA und die Wasserstoff-Substitution des Stickstoffs kommt es nicht zu den bisher in Lithium-(fluorsilyl)amiden gefundenen Li-F-Kontakt<sup>5</sup> sondern zu einer Lithium-

amidstruktur<sup>6</sup>. Da beide Dimerhälften über eine zweizählige Achse und nicht über ein Inversionszentrum miteinander verbunden sind, befinden sich die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome auf der gleichen Seite des (LiN)<sub>2</sub>-Vierlings. Das Siliciumatom liegt nicht in der Ebene des Vierlings. Die Si(1)–N(1)-Bindung bildet mit der Ebene definiert durch die Atome Li(1), N(1), Li(1a) einen Winkel von 155.9°.

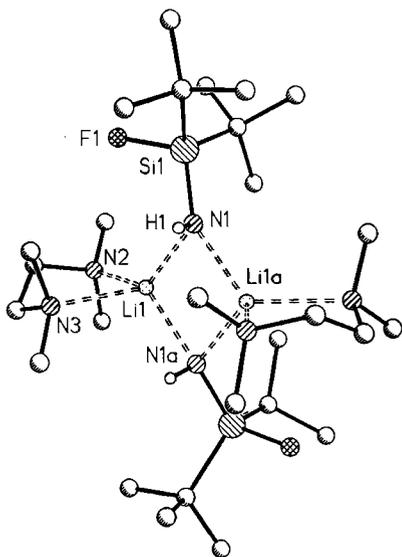


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall

Reaktionen des Lithiumderivats 2 sind bisher kaum untersucht worden. Mit Halogensilanen reagiert 2 unter LiHal-Abspaltung und Substitution. Ist kein Reaktand anwesend, entsteht oberhalb von 70°C ein Produktgemisch, das als Hauptkomponente das Cyclodi- (3) und Cyclotrisilazan (4) enthält<sup>3,4</sup>. Als Nebenprodukt wurde das 1-Amino-5-fluor-1,3,5-trisilazan 5 destillativ abgetrennt. Die Auftrennung von 3 und 4 gelingt durch fraktionierte Sublimation bzw. durch

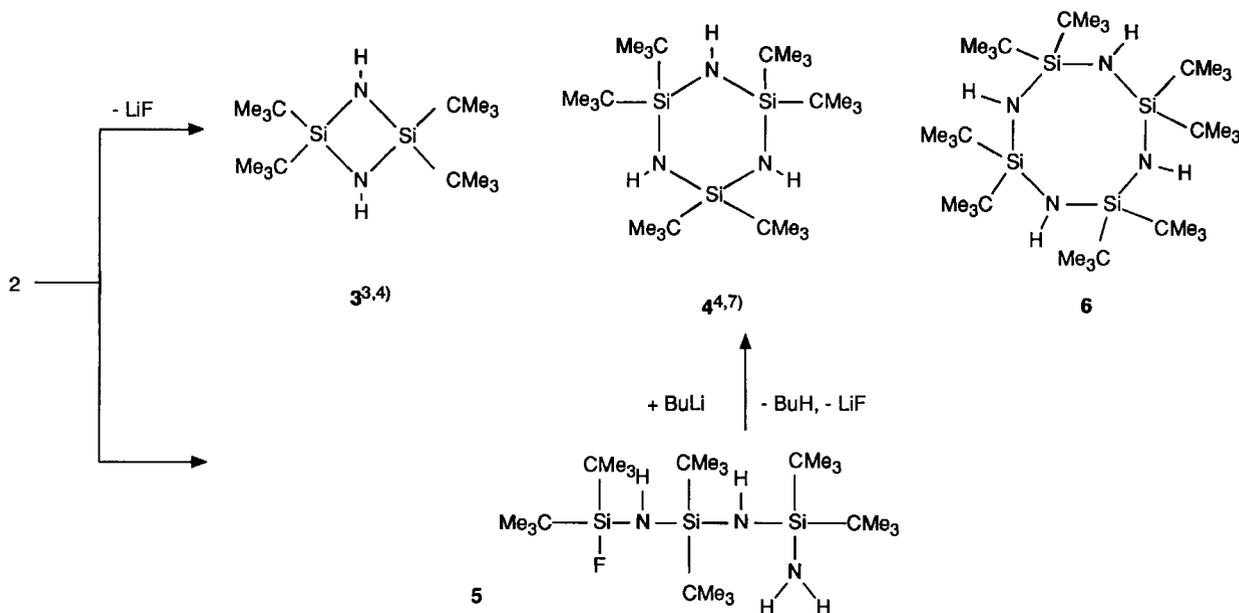
Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 2; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3881(1)	1400(1)	1412(1)	20(1)
Li(1)	5315(1)	789(3)	1970(1)	26(1)
F(1)	4203(1)	1169(1)	704(1)	26(1)
N(1)	4350(1)	773(2)	2053(1)	22(1)
N(2)	5843(1)	1776(2)	1151(1)	28(1)
N(3)	5626(1)	-1414(2)	1509(1)	28(1)
C(1)	3771(1)	3525(2)	1437(1)	29(1)
C(2)	3755(1)	4209(2)	733(1)	40(1)
C(3)	4324(1)	4202(2)	1859(1)	39(1)
C(4)	3165(1)	4013(2)	1746(1)	43(1)
C(5)	3124(1)	280(2)	1245(1)	28(1)
C(6)	2723(1)	844(3)	633(1)	41(1)
C(7)	2724(1)	280(3)	1848(1)	42(1)
C(8)	3305(1)	-1346(2)	1106(1)	36(1)
C(10)	6437(1)	2264(3)	1481(1)	53(1)
C(11)	5589(1)	3012(3)	731(1)	48(1)
C(12)	5934(1)	506(2)	711(1)	43(1)
C(13)	6108(1)	-922(2)	1075(1)	45(1)
C(14)	5880(1)	-2581(2)	1957(1)	47(1)
C(15)	5088(1)	-2027(2)	1111(1)	43(1)
H(1)	4274(9)	-123(24)	2085(10)	39(6)

Kristallisation aus *n*-Hexan, da der Sechsring eine geringere Löslichkeit als der Vierring aufweist. In dem schwerlöslichen Rückstand mehrerer Ansätze wurde das Cyclotetrasilazan 6 gefunden.

Die Ausbeuten von 3 und 4 können durch Variation der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden: In Donorsolventien hergestelltes Lithiumderivat 2 bildet unter thermischer LiF-Abspaltung weitgehend 3, in unpolaren Solventien hergestelltes Lithiumderivat 1 dagegen fast ausschließlich 4.

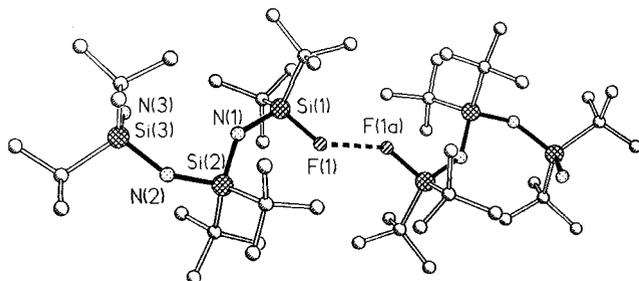
Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von 5 tritt eine ungewöhnlich große <sup>3</sup>J<sub>FSiNH</sub>-Kopplung von 15.5 Hz auf. 5 kann als direkte Vorstufe von 4 betrachtet werden. Es wurde daher erwartet, daß 5 analog vergleichbaren Siloxanolen und Aminosiloxanolen<sup>7,8</sup> im Kristall eine Ringstruktur mit einer aus-



Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von **2**

Si(1)-F(1)	164.3 (1)	Si(1)-N(1)	167.2 (1)
Li(1)-N(1)	208.2 (3)	Li(1)-N(1A)	204.6 (3)
Li(1)-N(2)	224.9 (3)	Li(1)-N(3)	229.7 (3)
N(1)-Li(1A)	204.6 (3)	N(1)-H(1)	82.2 (22)
F(1)-Si(1)-N(1)	111.3(1)	N(1)-Li(1)-N(2)	128.0(1)
N(1)-Li(1)-N(3)	110.2(1)	N(2)-Li(1)-N(3)	82.1(1)
N(1)-Li(1)-N(1A)	101.7(1)	N(2)-Li(1)-N(1A)	123.4(1)
N(3)-Li(1)-N(1A)	107.0(1)	Si(1)-N(1)-Li(1)	118.6(1)
Si(1)-N(1)-H(1)	106.1(13)	Li(1)-N(1)-H(1)	102.5(14)
Si(1)-N(1)-Li(1A)	152.7(1)	Li(1)-N(1)-Li(1A)	78.3(1)
H(1)-N(1)-Li(1A)	89.3(14)		

geprägten intramolekularen H–F-Brücke ausbildet. Zur Aufklärung wurde von **5** ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 2). Die Verbindung bildet im Kristall jedoch weder eine intra- noch, wie in fluorsilylsubstituierten Cyclosilazanen<sup>9</sup> gefunden, eine intermolekulare H–F-Bindung aus. Stattdessen werden erstmalig in einer (NSiF)-Verbindung van-der-Waals-F–F-Kontakte von 313.9 pm beobachtet. F–F-Abstände von 240–350 pm wurden bisher in der Kohlenstoff-Chemie gefunden und berechnet<sup>10</sup>. Wird durch die Siliciumatome eine Ebene gelegt, so beträgt die maximale Abweichung der Atome N1, N2 und F1 von der Ebene 19 pm.

Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall

Der räumliche Anspruch der *tert*-Butylgruppen führt zu einer Aufweitung der Si–N–Si-Winkel auf über 140°. Trotz dieses sterischen Drucks nehmen die *tert*-Butylgruppen nahezu ecliptische Positionen ein.

Das Octa-*tert*-butylcyclotetrasilazan **6** (*Ot*BuCTS) liegt im Kristall in Wannenkonformation vor, die „Wannenränder“ können durch die Atompaare N1,Si2a und N1a,Si2 definiert werden. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekül, die zweite Molekülhälfte wird kristallographisch durch eine zweizählige Achse erzeugt, die orthogonal zur Ringebene steht. Die Geometrie des Silazan-Achtrings ist auffallend planar, die mittlere Abweichung aus der Ringebene beträgt nur 26 pm. Die Si–N-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 171.1 (Si2–N2) bis 174.2 pm (Si1–N2), sie entsprechen damit den beobachteten Abständen in anderen Cyclotetrasilazanen<sup>11,12</sup>. Das gleiche gilt für die N–Si–N-Winkel, sie betragen 111.8 (Si1) bzw. 112.4° (Si2). Hingegen sind die Ringwinkel an den Stickstoffatomen mit 152.4 (N1) und 151.8° (N2) stark aufgewei-

tet, die Si–N–Si-Fragmente tendieren bereits mehr zur linearen als zur 120°-Anordnung.

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **5**; *U* siehe Tab. 1

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	1112(1)	-1613(1)	9630(1)	40(1)
Si(2)	2471(1)	289(1)	9420(1)	39(1)
Si(3)	3527(1)	-1719(1)	8632(1)	45(1)
N(1)	1909(1)	-1111(2)	9407(1)	39(1)
N(2)	3232(1)	-346(2)	9136(1)	45(1)
N(3)	2822(1)	-2459(3)	8075(2)	67(1)
F(1)	792(1)	-292(2)	10007(1)	62(1)
C(11)	491(2)	-2101(3)	8695(2)	52(1)
C(12)	-157(2)	-2863(4)	8882(2)	80(1)
C(13)	221(2)	-789(4)	8244(2)	81(1)
C(14)	855(2)	-2983(4)	8140(2)	78(1)
C(15)	1183(2)	-2973(3)	10447(2)	52(1)
C(16)	1342(2)	-4404(3)	10130(2)	76(1)
C(17)	1758(2)	-2618(4)	11119(2)	83(1)
C(18)	506(2)	-3075(4)	10818(2)	75(1)
C(21)	2732(2)	1069(3)	10467(2)	55(1)
C(22)	3149(2)	22(4)	11015(2)	75(1)
C(23)	2106(2)	1496(4)	10868(2)	87(2)
C(24)	3194(3)	2329(4)	10455(3)	101(2)
C(25)	2086(2)	1612(3)	8630(2)	53(1)
C(26)	2591(2)	2788(3)	8508(2)	85(2)
C(27)	1922(2)	858(3)	7827(2)	61(1)
C(28)	1411(2)	2262(3)	8832(2)	74(1)
C(31)	4155(2)	-996(4)	7972(2)	68(1)
C(32)	3779(3)	-79(5)	7331(3)	108(2)
C(33)	4716(2)	-85(6)	8460(3)	125(2)
C(34)	4533(3)	-2093(5)	7581(3)	145(3)
C(35)	3907(2)	-3128(3)	9347(2)	62(1)
C(36)	4106(2)	-4440(4)	8922(3)	102(2)
C(37)	3351(2)	-3557(4)	9855(3)	82(2)
C(38)	4531(2)	-2622(5)	9923(3)	99(2)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von **5**

Si(1)-N(1)	172.4 (2)	Si(1)-F(1)	160.1 (2)
Si(2)-N(1)	174.6 (2)	Si(2)-N(2)	174.0 (2)
Si(3)-N(2)	172.8 (2)	Si(3)-N(3)	170.6 (3)
N(1)-Si(1)-F(1)	106.2(1)	N(1)-Si(2)-N(2)	106.3(1)
N(2)-Si(3)-N(3)	107.2(1)	Si(1)-N(1)-Si(2)	143.4(1)
Si(2)-N(2)-Si(3)	140.5(1)		

Für den Vergleich von **6** mit anderen Strukturen eignen sich das Octamethylcyclotetrasilazan<sup>11</sup>, OMCTS (Wanne), und das 1985 publizierte, ebenfalls in Wannenkonformation vorliegende Octaisopropylcyclotetrasilazan<sup>12</sup>, OiPrCTS. Anhand dieser drei Verbindungen kann man die Strukturunterschiede verfolgen, die durch die unterschiedliche Größe der Alkylgruppen am Silicium bedingt sind. Eine Gegenüberstellung der Ringstickstoffwinkel und der Abweichungen der Ringatome aus der Ringebene soll diese Auswirkungen aufzeigen (Tab. 5).

Mit der Größe der Alkylgruppen nimmt die Ringplanarität zu, wobei der Sprung von OiPrCTS zu *Ot*BuCTS besonders groß ist; gleichzeitig werden die Ringstickstoffwinkel in dieser Reihenfolge stärker aufgeweitet. Die zunehmende Ringplanarität geht mit einer Vergrößerung der nichtbindenden Abstände der Ringatome einher. Gegenüber OMCTS sind die Abstände gegenüberliegender Si- und N-

Tab. 5. Vergleich von Ringstickstoffwinkeln und Abweichungen aus der Ringebene

	OMCTS <sup>(1)</sup>	OiPrCTS <sup>(2)</sup>	OrBuCTS (6)
gemittelter Winkel Si-N-Si [°]	132.0	139.1	152.1
maximale Si-Abweichung [pm] aus der Ebene	44	51	29
maximale N-Abweichung [pm] aus der Ebene	63	45	23
Mittelwert beider Abweichungen [pm]	53	48	26

Atome um ca. 40 pm erhöht. Dadurch werden gegenseitige Behinderungen der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen vermindert, und zwar sowohl die der benachbarten als auch die der gegenüberliegenden Gruppen. Daß die Si-N-Bindungslängen dennoch mit anderen Cyclotetrasilazanen vergleichbare Werte aufweisen, kann man damit erklären, daß die Stickstoffatome in geringerem Ausmaß aus einer durch die Siliciumatome gelegten Ebene herausstehen. Daraus resultiert auch die Winkelvergrößerung an den Stickstoffatomen.

Eine Aufsicht auf den Ring von Struktur 6 (Abb. 3 a) verdeutlicht die versetzte Anordnung benachbarter *tert*-Bu-

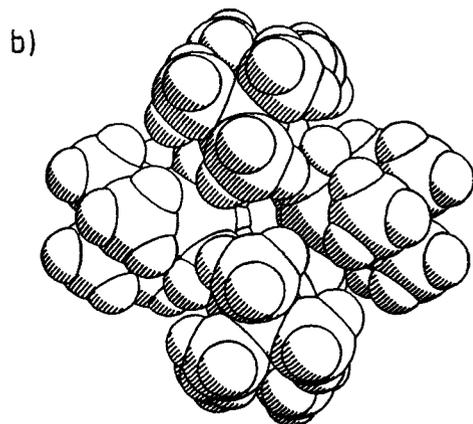
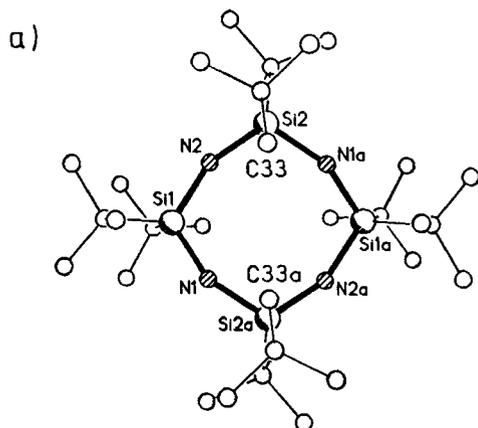


Abb. 3. Struktur von 6 in „Aufsicht“ (a) und Kalottenmodell (b)

tylgruppen; sie können damit als axial- und äquatorialständig unterschieden werden. Diese Anordnung ermöglicht ihnen, einen größeren Raum für sich zu beanspruchen. Als Folge ergibt sich eine Annäherung je zweier Butylgruppen über der Ringebene (Rumpfatome C3 und C3a) bzw. unter der Ringebene (Rumpfatome C1 und C1a). Besonders die geringe Entfernung zwischen den Methylgruppen C33 und C33a (C-C-Abstand 345 pm) kann an dem Kalottenmodell (Abb. 3b) qualitativ verdeutlicht werden.

Die versetzte Anordnung benachbarter *tert*-Butylgruppen ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß der Silazan-Acht-ring nicht vollkommen planar ist.

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 6; U siehe Tab. 1

	x	y	z	U(eq)*
Si(1)	4932(1)	1653(2)	3432(1)	22(1)
Si(2)	3697(1)	2281(1)	1862(1)	21(1)
N(2)	4146(2)	1739(4)	2656(2)	28(2)
N(1)	5725(2)	2220(4)	3451(2)	27(2)
C(1)	4993(3)	-352(5)	3704(2)	28(2)
C(11)	4321(3)	-838(6)	3740(3)	55(4)
C(12)	5004(3)	-1333(6)	3201(3)	47(3)
C(13)	5699(3)	-703(6)	4353(3)	60(3)
C(2)	4832(3)	2958(5)	4008(2)	28(2)
C(21)	4866(3)	4563(6)	3851(3)	51(4)
C(22)	4079(3)	2726(7)	3961(3)	59(4)
C(23)	5437(4)	2720(7)	4710(3)	70(4)
C(3)	3358(3)	4284(5)	1750(2)	27(2)
C(31)	2960(3)	4631(6)	2117(3)	44(3)
C(32)	2830(3)	4718(6)	1042(3)	48(3)
C(33)	4039(3)	5271(6)	2030(3)	42(3)
C(4)	2860(3)	974(5)	1396(2)	27(2)
C(41)	2557(3)	1034(7)	666(3)	46(3)
C(42)	2209(3)	1371(6)	1489(3)	48(3)
C(43)	3065(3)	-614(6)	1602(3)	50(3)

Tab. 7. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von 6

Si(1)-N(2)	174.2 (3)	Si(1)-N(1)	172.4 (5)
Si(2)-N(2)	171.7 (4)	Si(2)-N(1A)	173.7 (6)
N(1)-Si(2A)	173.7 (6)		
N(2)-Si(1)-N(1)	111.8(2)	N(2)-Si(2)-N(1A)	112.4(2)
Si(1)-N(2)-Si(2)	151.8(3)	Si(1)-N(1)-Si(2A)	152.4(2)

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Lithium-(di-tert-butylfluorsilyl)amid* (2): 17.7 g (0.1 mol)  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNH}_2$  in 50 ml *n*-Hexan werden mit 0.1 mol BuLi (15% in Hexan) versetzt. Das gebildete Lithiumderivat wird durch Zugabe von ca. 30 ml TMEDA gelöst, die Lösung anschließend auf ein Volumen von ca. 50 ml eingengt und 2 bei 0°C auskristallisiert. Ausb. 14 g (95%). - NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ ):  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.93$  [d,  $^4J_{\text{HF}} = 0.84$  Hz, 18H,  $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ] 2.04, 2.19 [s, 16H, TMEDA]. -  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 20.47$  [d,  $^2J_{\text{CF}} = 20.97$  Hz,  $\text{SiCC}_3$ ], 28.69 (s,  $\text{CC}_3$ ), 46.01 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 58.3 (s  $\text{NCH}_2$ ). -  $^{19}\text{F}$ :  $\delta = 12.5$ . -  $^{29}\text{Si}$ :  $\delta = 3.39$  [d,  $^1J_{\text{SiF}} = 286.76$  Hz].

**1-Amino-1,1,3,3,5,5-hexa-tert-butyl-5-fluortrisilazan (5):** 29.5 mg (0.1 mol) **2** in 50 ml Hexan und 50 ml THF werden mit 18 g (0.1 mol)  $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$  versetzt. Das Reaktionsgemisch wird ca. eine Woche unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach der destillativen Abtrennung von Bis(di-tert-butylfluorsilyl)amin<sup>5)</sup> wird **5** neben **3** und **4**<sup>3,4)</sup> aus dem Destillationsrückstand durch Umkristallisation aus Hexan erhalten (Ausb. < 1%, bezogen auf **2**). Schmp. 114 °C, Ausb. 0.3 g (1% bezogen auf eingesetzte **2**). – MS (FI):  $m/z$  (%) = 434 (100) [ $\text{M} - \text{CMe}_3$ ]<sup>+</sup>. – NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 1.04 [s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ], 1.08 (d,  $^4J_{\text{HF}}$  = 1.0 Hz, 18 H,  $\text{FSiCMe}_3$ ), 1.09 [s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ]. –  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  = 21.20 [s,  $\text{Si}(\text{CC}_3)_2$ ], 21.47 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 15.03 Hz,  $\text{FSiC}$ ), 22.47 (s,  $\text{SiCC}_3$ ), 28.42 (s,  $\text{SiCC}_3$ ), 28.87 (s,  $\text{SiCC}_3$ ), 29.20 (d,  $^3J_{\text{CF}}$  = 1.86 Hz,  $\text{FSiCC}_3$ ). –  $^{19}\text{F}$ :  $\delta$  = 0.14 (d,  $^3J_{\text{HF}}$  = 15.5 Hz). –  $^{29}\text{Si}$ :  $\delta$  = –3.25 (s), 0.23 (s), 2.39 (d,  $J_{\text{SiF}}$  = 299.24 Hz).

**1,1,3,3,5,5,7,7-Octa-tert-butylcyclotetrasilazan (6):** Eine Lösung von 29.5 g (0.1 mol) **2** in 50 ml Toluol wird unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktion ist beendet, wenn **2** im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden kann. Bei der Aufarbeitung mehrerer Ansätze konnten nach Abtrennen von **3**, **4**<sup>3,4)</sup> und geringen Mengen **5** (1–2%, bezogen auf **2**) Kristalle von **6** erhalten werden. Ausb. < 1% (bezogen auf **2**).

**Kristallstrukturanalysen von 2, 5 und 6:** Die Datensammlung erfolgte mit einem Siemens-Stoe-AED-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung. Strukturlösung mit SHELXS-86<sup>13)</sup> und Verfeinerung mit SHELX-76<sup>14)</sup>. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55368, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**2:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{70}\text{F}_2\text{Li}_2\text{N}_6\text{Si}_2$ ;  $M$  = 599.0 g mol<sup>-1</sup>; monoklin,  $C2/c$ ;  $a$  = 2139.3(2),  $b$  = 894.0(1),  $c$  = 2015.6(2) pm,  $\beta$  = 94.19(1)°,  $V$  = 3.844 nm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.035 Mg/m<sup>3</sup>;  $Z$  = 4;  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$  = 0.126 mm<sup>-1</sup>, 5117 gesammelte Reflexe ( $T$  = –120 °C), davon 3759 unabhängige und 3184 beobachtete mit  $F > 3.0\sigma(F)$ ;  $2\Theta_{\text{max}}$  = 52°, Verfeinerung von 188 Parametern.  $R$  = 0.043,  $R_w$  = 0.048,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$ ; GOOF = 2.17; Restelektronendichte:  $\pm 0.3 \times 10^3 \text{ e nm}^{-3}$ ,  $\delta/\sigma_{\text{max}}$  = 0.001. Das Wasserstoffatom H1 wurde durch eine nach einer Hochwinkelverfeinerung erfolgten Elektronendichte-Bestimmung lokalisiert und isotrop verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Rechnungen einbezogen. Die Auslenkungsparameter wurden isotrop und in äquivalenten Gruppen gemeinsam verfeinert.

**5:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{FN}_3\text{Si}_3$ ;  $M$  = 492 g mol<sup>-1</sup>; monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a$  = 1951.8(2),  $b$  = 972.2(1),  $c$  = 1688.4(3) pm,  $\beta$  = 98.69(1)°,  $V$  = 3.1680(7) nm<sup>3</sup>;  $Z$  = 4;  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.03 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$  = 0.17 mm<sup>-1</sup>, 4464 gesammelte Reflexe ( $T$  = 20 °C), davon 4076 unabhängige und 3686 beobachtete mit  $F > 3\sigma(F)$ ;  $2\Theta_{\text{max}}$  = 45°; Verfeinerung von 280 Parametern;  $R$  = 0.051,  $R_w$  = 0.070,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 F^2$ ; Restelektronendichte  $\pm 0.3 \times 10^3 \text{ e nm}^{-3}$ ,  $\delta/\sigma_{\text{max}}$  = 0.001. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Rechnungen einbezogen.

**6:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{Si}_4$ ;  $M$  = 629.3 g mol<sup>-1</sup>;  $a$  = 2103.8(5),  $b$  = 911.9(2),  $c$  = 2428.2(4) pm,  $\beta$  = 121.55(1)°,  $V$  = 3.970 nm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.053 Mg/m<sup>3</sup>;  $Z$  = 4;  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$  = 0.17 mm<sup>-1</sup>; 5061 gesammelte Reflexe ( $T$  = 20 °C), davon 2579 unabhängige und 1982 beobachtete mit  $F > 3.0\sigma(F)$ ;  $2\Theta_{\text{max}}$  = 50°; Verfeinerung von 187 Parametern;  $R$  = 0.075;  $R_w$  = 0.071,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$ , GOOF = 1.50; Restelektronendichte  $\pm 0.36 \cdot 10^3 \text{ e nm}^{-3}$ ;  $\delta/\sigma_{\text{max}}$  0.01. Die Atome H1 und H2 wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und mit Abstandsrestraints (N–H-Abstand 92 pm) isotrop verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Rechnungen einbezogen.

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 87919-48-0 / **1** (H statt Li): 83312-30-5 / **2:** 133797-97-4 / **3:** 83312-33-8 / **4:** 87919-50-4 / **5:** 133777-53-4 / **6:** 133777-54-5 /  $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$ : 558-63-4

<sup>1)</sup> I. Haiduc, D. B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homocyclic and Heterocyclic*, vol 2, Academic Press, London 1987.

<sup>2)</sup> L. H. Sommer, L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1030.

<sup>3)</sup> U. Klingebiel, N. Vater, *Angew. Chem.* **94** (1982) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 857.

<sup>4)</sup> U. Klingebiel, N. Vater, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3277.

<sup>5)</sup> U. Pieper, S. Walter, U. Klingebiel, D. Stalke, *Angew. Chem.* **102** (1990) 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 209.

<sup>6)</sup> W. Clegg, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Acta Cryst., Sect. C*, **40** (1984) 434.

<sup>7)</sup> B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. G. Thörne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 148.

<sup>8)</sup> D. Schmidt-Bäse, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 395.

<sup>9)</sup> K. Dippel, U. Klingebiel, T. Kottke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **584** (1990) 87.

<sup>10)</sup> R. J. Abraham, R. Stölevik, *Chem. Phys. Lett.* **77** (1981) 181.

<sup>11)</sup> G. S. Smith, L. E. Alexander, *Acta Cryst.* **16** (1963) 1015.

<sup>12)</sup> E. Egert, M. Haase, U. Klingebiel, C. Lensch, D. Schmidt, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 19.

<sup>13)</sup> SHELXS-86, G. M. Sheldrick, Göttingen 1986.

<sup>14)</sup> SHELX-76, G. M. Sheldrick, Cambridge 1976.