

Journal of Organometallic Chemistry, 135 (1977) 167–172
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in the Netherlands

ZUR REAKTION VON CYCLOTRI- UND CYCLOTETRASILAZANEN MIT SILYLFLUORIDEN

UWE KLINGEBIEL, DETLEV ENTERLING, LUTZ SKODA und ANTON MELLER *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D34 Göttingen (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Februar 1977)

Summary

Fluorosilyl substituted cyclosilazanes are formed by treating lithium salts of hexamethylcyclotri- and octa-methylcyclotetrasilazanes with silicon tetrafluoride and organo-substituted silicon fluorides. Disubstituted compounds are obtained by the reaction of dilithium hexamethylcyclotrisilazane with silicon fluorides or by the reaction of lithium hexamethylcyclotrisilazane with silicon fluorides at higher temperature. Cyclosilazanes with bulky ligands react with butyllithium with elimination of butane as a first step and then react further with a silicon fluoride compound, with LiF-elimination, to give a mixed substituted cyclosilazane. Ring coupling through a silicon bridge is achieved by the reaction of a fluorosilyl-substituted cyclotrisilazane with lithium hexamethylcyclotrisilazane. The mass, ^1H and ^{19}F NMR spectra of the compounds are reported.

Zusammenfassung

Lithiumsalze des Hexamethylcyclotri- und Oktomethylcyclotetrasilazan reagieren mit Siliciumtetrafluorid und Organofluorsilane zu fluorosilylsubstituierten Cyclosilazanen. Disubstituierte Verbindungen entstehen in der Reaktion von Dilithiumhexamethylcyclotrisilazan mit Siliciumfluoriden oder in der Reaktion von Lithiumhexamethylcyclotrisilazan mit Siliciumfluoriden bei höherer Reaktionstemperatur. Cyclosilazane mit sterisch hindernden Liganden reagieren mit Butyllithium zuerst nur unter Butanabspaltung und in einer Folge-reaktion mit einem weiteren Siliciumfluorid unter LiF-Abspaltung und Bildung eines gemischt substituierten Cyclosilazanes. Ringverknüpfungen über eine Siliciumbrücke können in der Umsetzung von silylfluoridsubstituierten Cyclosilazanen mit Lithiumhexamethylcyclotrisilazan durchgeführt werden. Die Massen-, ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

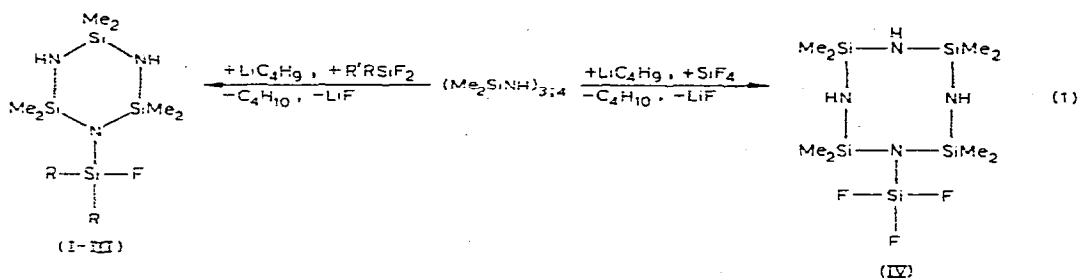
Einleitung

Reaktionen von Halogenverbindungen mit Hexamethylcyclotri- und Oktamethylcyclotetrasilazanen, sowie deren Lithiumverbindungen, führten mit Ausnahme des Trimethylsilylchlorids [1] zu Spaltungen des Si-N-Ringgerüsts [2]. Die Chemie der Si-N-Heterocyclen bestand daher in der Synthese acyclischer Verbindungen durch Ringöffnungen [3,4], in Ringkontraktionen mit Bor- [5] und Silylchloriden [6] wie auch in Ringerweiterungen durch Reaktion mit Iso-cyanaten [7].

Silylfluoride zeigen auch im Vergleich zu Aminaddukten des Siliciumtetrafluorids [8] ein völlig anderes Reaktionsverhalten gegenüber lithiierten Cyclosilazanen [9]. Unter Lithiumfluoridabspaltung werden thermisch stabile Substitutionsverbindungen gebildet, die nur wenig hydrolyseempfindlich sind.

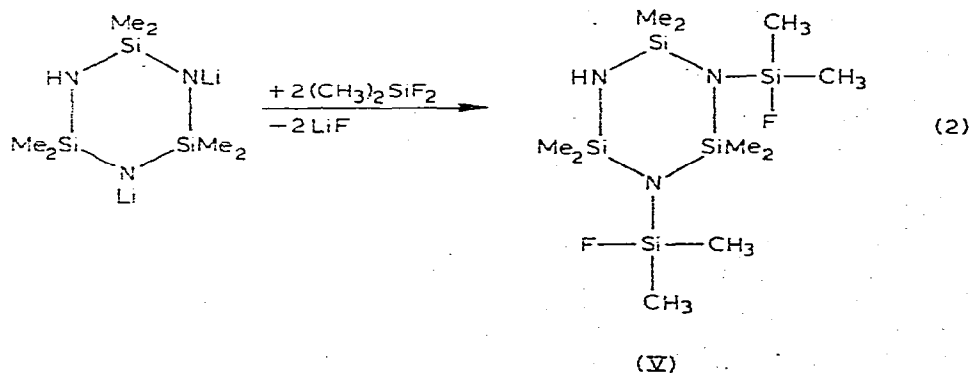
Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von Siliciumtetrafluorid und Organofluorsilanen mit lithiierten Cyclosilazanen führt gemäss Gl. 1 zu farblosen Produkten, die unzersetzt destillieren.

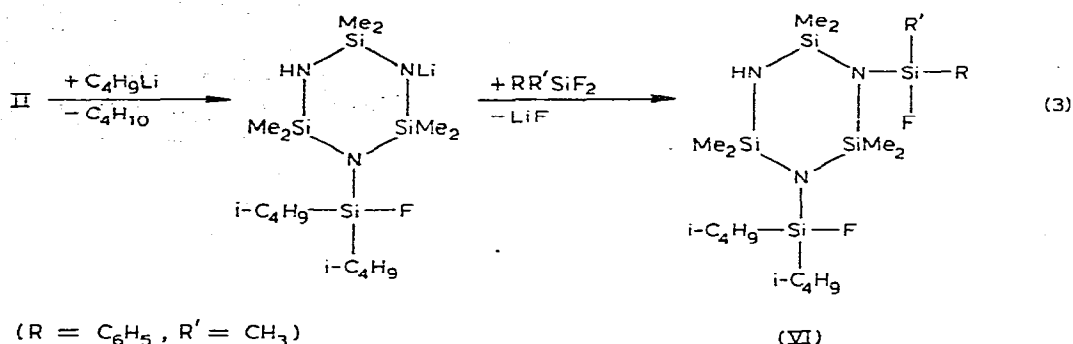


- (I) R = R' = CH₃
 (II) R = R' = i-C₄H₉
 (III) R = H; R' = F

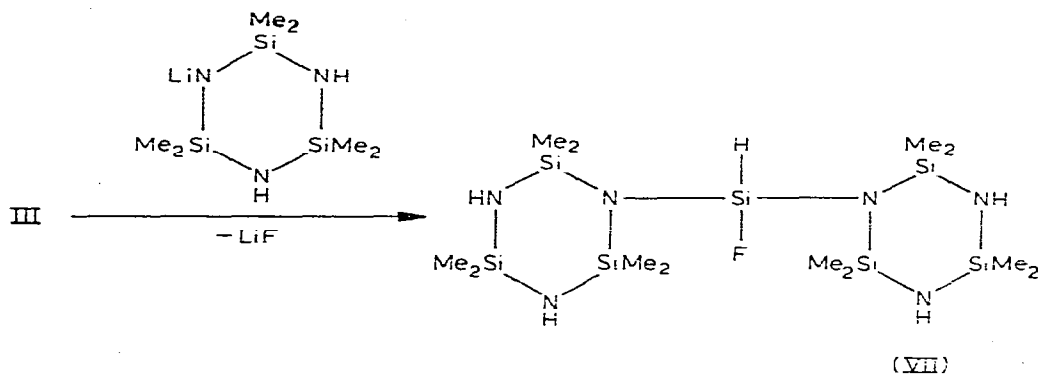
Eine erhöhte Reaktionstemperatur führt zu neuer Lithiierung der N-fluorsilyl-substituierten Cyclosilazane durch unverbrauchtes Lithiumsalz, so dass unter Rückbildung der reinen Cyclosilazane Mehrfachsubstitution zu beobachten ist. Gleiche Ergebnisse werden in der Reaktion mit dilithiierten Cyclosilazanen erzielt, Gl. 2.



Die bei höherer Reaktionstemperatur einsetzenden Konkurrenzreaktion der erneuten Lithiierung der *N*-fluorsilylsubstituierten Cyclosilazane könnte durch die Darstellung des gemischt substituierten Cyclotrisilazans V bewiesen werden. In der Reaktion von II mit *n*-Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) setzt erst in der Siedehitze eine merkliche Butanabspaltung ein. Das gebildete Lithiumcyclotrisilazan ist in Lösung über Tage stabil und reagiert im äquimolaren Verhältnis mit einem weiteren Fluorsilan zum gemischt substituierten Cyclotrisilazan VI, Gl. 3.



Eine weitere Reaktionsmöglichkeit dieser Verbindungsklasse besteht in Ringverknüpfungen über Siliciumbrücken, Gl. 4.



Die Verbindung VII ist ein farbloser Festkörper, der im Vakuum unzersetzt sublimiert.

Spektroskopische Untersuchungen

Auf eine Angabe der im Cyclosilazansystem charakteristischen IR-Absorptionen [10] wird aufgrund ihrer Lagekonstanz verzichtet. In I–VII sind zusätzlich die $\nu(\text{Si-F})$ -Valenzabsorptionen im Bereich von $910\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die $\nu_{\text{as}}(\text{Si-H})$ -Schwingung in III tritt bei 2240 cm^{-1} , in VII bei 2145 cm^{-1} auf.

Die Tabelle 1 zeigt die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$ sowie $J(\text{HF})$. Ausser den iso-Butylgruppierungen, die als komplexes Multiplett auftreten, zeigen die übrigen Gruppierungen die zu erwartenden Kopplungen $^3J(\text{HF})$ und $^5J(\text{HF})$.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{HF})$ DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN ^a

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm) ^b	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm) ^c	$J(\text{HF})$ (Hz)
I	-0.09 (SiMe ₂) -0.21 [2(SiMe ₂)] -0.24 (SiMe ₂)	-27.9	1.0 FSiNSiCH ₃ 7.2 FSiCH ₃
II ^d	-0.09 (SiMe ₂) -0.21 [2(SiMe ₂)] -1.25/-0.65 (i-C ₄ H ₉) ^e	-3.5	1.3 FSiNSiCH ₃
III	-0.12 (SiMe ₂) -0.27 [2(SiMe ₂)]	-34.7	88.0 FSiH 0.7 FSiNSiCH ₃
IV	-0.12 [2(SiMe ₂)] -0.31 [2(SiMe ₂)]	-24.2	1.0 FSiNSiCH ₃
V	-0.21 [2(SiMe ₂)] -0.29 [2(SiMe ₂)] -0.36 (SiMe ₂) -0.8 (NH)	-28.3	5.7 FSiCH ₃ 0.6 FSiNSiCH ₃
VI	-0.21 (SiMe ₂) -0.29 (SiMe ₂) -0.33 (SiMe ₂) -0.55 (SiMe) -1.95/-0.65 (i-C ₄ H ₉) ^e -7.5 (C ₆ H ₅)	-27.5 (FSi-i-C ₄ H ₉) -26.2 (FSiC ₆ H ₅)	7.5 FSiCH ₃
VII	-0.10 [2(SiMe ₂)] -0.28 [4(SiMe ₂)]	-38.0	73.0 FSiH 0.7 FSiNSiCH ₃

^a Die Verbindungen wurden als 30%ige Lösung in CH₂Cl₂ vermessen. ^b Interner Standard TMS. ^c Interner Standard C₆F₆. ^d $\delta(^{29}\text{Si})$ -7.0 (SiF), +3.9 (SiN) (ppm), ¹J(SiF) 286.4 (Hz), ³J(SiF) 7.3 (Hz), gemessen als 50%ige Lösung in C₆F₆, TMS intern. ^e Komplexes Multipllett.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Für die Massenspektren stand ein MAT CH 5 Gerät, für die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Messungen ein hochauflösendes Bruker 60 E Kernresonanzgerät zur Verfügung.

Die Molmassenbestimmungen erfolgten massenspektroskopisch. Tabelle 2 zeigt die analytischen Daten und Molekulargewichte der Verbindungen I–VII.

TABELLE 2

ANALYTISCHE DATEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER VERBINDUNGEN I–VII

Verbindung	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Analytische Daten gef. (ber.) (%)		
			C	H	N
I	C ₈ H ₂₆ FN ₃ Si ₄	295.7	32.32(32.50)	8.85(8.86)	13.98(14.21)
II	C ₁₄ H ₃₈ FN ₃ Si ₄	379.8	44.14(44.27)	10.06(10.08)	10.84(11.06)
III	C ₆ H ₂₁ F ₂ N ₃ Si ₄	285.6	25.01(25.23)	7.13(7.41)	14.47(14.71)
IV	C ₈ H ₂₇ F ₃ N ₄ Si ₅	376.8	25.29(25.50)	6.98(7.22)	15.03(14.87)
V	C ₁₀ H ₃₁ F ₂ N ₃ Si ₅	371.8	32.19(32.30)	8.37(8.40)	11.08(11.30)
VI	C ₂₁ H ₄₅ F ₂ N ₃ Si ₅	518.0	48.67(48.69)	8.55(8.76)	7.85(8.11)
VII	C ₁₂ H ₄₁ FN ₆ Si ₇	485.1	29.86(29.71)	8.54(8.52)	17.49(17.32)

Cyclosilazane I–IV

Zu 0.1 Mol Hexamethylcyclotri- bzw. Oktamethylcyclotetrasilazan wird bei Raumtemperatur unter Rühren 0.1 Mol C_4H_9Li (15%ige Lösung in Hexan) getropft. Nach beendeter Butanabspaltung wird auf $-60^\circ C$ gekühlt und die äquimolare Menge der Fluorsilane eingeleitet (I, III und IV) bzw. zugetropft (II). Anschliessend wird 1 Std. zum Sieden erhitzt, das Hexan abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Dimethylfluorsilyl-hexamethylcyclotrisilazan(I). Ausbeute 80%; Sdp. $89^\circ C/7$ Torr; MS (F.J. Messung): 295 $[M]^+$.

Di-iso-butyl-fluorsilyl-hexamethylcyclotrisilazan(II). Ausbeute 90%; Sdp. $94^\circ C/0.01$ Torr; MS (70 eV): m/e 379 (rel. Int. 10%) $[M]^+$, 364 (100) $[M - CH_3]$ 347 (3), 322 (80) $[M - C_4H_9]^+$, 308 (11) $[M - CH_2, -C_4H_9]^+$, 304 (22), 266 (31) und weitere Bruchstücke.

Difluorsilyl-hexamethylcyclotrisilazan(III). Ausbeute 15%; Sdp. $64^\circ C/4$ Torr; MS (70 eV): m/e 285 (4) $[M]^+$, 270 (100) $[M - CH_3]^+$, 192 (72) und weitere Bruchstücke.

Trifluorsilyl-oktamethylcyclotetrasilazan(IV). Ausbeute 10%; Sdp. $90^\circ C/0.01$ Torr; MS (70 eV): m/e 376 (1) $[M]^+$, 361 (100) $[M - CH_3]^+$, 345 (20) und weitere Bruchstücke.

Bis(fluordimethylsilyl)-hexamethylcyclotrisilazan(V)

0.1 Mol Di-Lithium-hexamethylcyclotrisilazan gelöst in 400 ml Diäthyläther werden bei $-10^\circ C$ mit 0.2 Mol Dimethyldifluorsilan versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog I–IV.

Ausbeute 80%; Sdp. $111^\circ C/7$ Torr; MS (70 eV): m/e 371(1) $[M]^+$, 356 (100) $[M - CH_3]^+$, 339 (9), 281 (4), 264 (18) und weitere Bruchstücke.

Di-isobutylfluorsilyl-methylfluorphenylsilyl-hexamethylcyclotrisilazan (VI)

Zu 0.1 Mol II wird unter Rühren 0.1 Mol C_4H_9Li (15%ige Lösung in Hexan) getropft. Anschliessend wird 3 Std. zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung, das in einer angeschlossenen Falle kondensiert, wird die Lösung mit 0.1 Mol Difluormethylphenylsilan versetzt und 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Darauf wird das Hexan abgezogen und die gemischt substituierte Verbindung im Vakuum destilliert.

Ausbeute 90%; Sdp. $168^\circ C/0.01$ Torr; MS (70 eV): m/e 517 (3) $[M]^+$, 502 (100) $[M - CH_3]^+$, 482 (10), 457 (82), 439 (39) und weitere Bruchstücke.

Fluorsilyl-bis(hexamethylcyclotrisilazan) (VII)

Zu 0.1 Mol Lithio-hexamethylcyclotrisilazan werden in 500 ml Diäthyläther 0.1 Mol III getropft. Anschliessend wird die Reaktionslösung 12 Std. am Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel und entstandene LiF abgetrennt und der entstandene Festkörper im Vakuum sublimiert.

Ausbeute 90%; Fp. $90^\circ C$; MS (70 eV): m/e 484 (2) $[M]^+$, 469 (100) $[M - CH_3]^+$, 452 (27), 391 (92) und weitere Bruchstücke.

Dank

Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Fink, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 467.
- 2 W. Fink, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 803.
- 3 U. Wannagat, E. Bogush und P. Geymayer, *Monatsh. Chem.*, 85 (1964) 801.
- 4 K.A. Andrianov, B.A. Ismailov, A.M. Kononov and G.V. Kotrelev, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 129.
- 5 H. Nöth, W. Tinhof und T. Taeger, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3113.
- 6 U. Wannagat, E. Bogush und F. Höfler, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 203.
- 7 W. Fink, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1424.
- 8 U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 1186.
- 9 U. Klingebiel, D. Enterling und A. Meller, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1277.
- 10 H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 223 (1959) 298.