

### Preliminary communication

---

## VERKNÜPFTE CYCLODI- UND CYCLOTRISILAZANE

MICHAEL HESSE und UWE KLINGEBIEL\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 10. September 1981)

### Summary

Fluorosilyl-substituted cyclotrisilazanes react with butyllithium to give the corresponding lithium salts. A silyl-bridged cyclotrisilazane is obtained in the reaction of a lithium salt with another fluorosilyl-substituted cyclotrisilazane. In attempts to synthesise a silane with three cyclotrisilazane substituents, ring contraction is observed and two cyclodisilazanes connected by a (SiNSiNSi)-bridge and a cyclodisilazane connected by a (SiNSi)-bridge are formed.

---

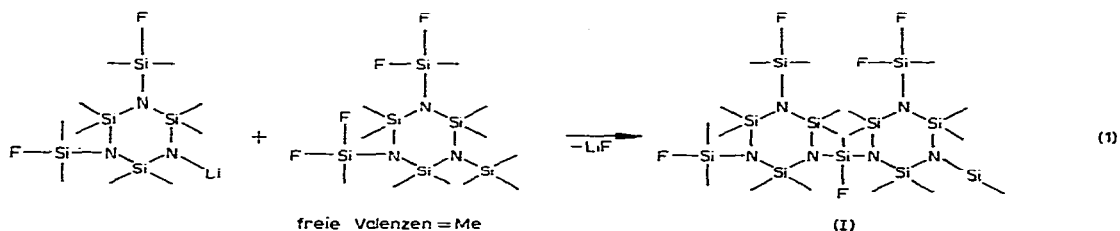
Ringverknüpfungen von Cyclotrisilazanen konnten bereits über Stickstoff- als auch über Silylgruppen gezielt durchgeführt werden [1—3]. Unter Ausnutzung der basenkatalysierten Ringkontraktion fluorsilylsubstituierter 1-Lithium-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazane fanden wir kürzlich auch einen einfachen Syntheseweg für zweifach silylverknüpfte Cyclodisilazane [4].

Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuche zur Kopplung von drei Cyclotrisilazanen über zwei Silylgruppen oder die Synthese eines Silans mit drei Cyclotrisilazansubstituenten führten unter Ringkontraktion zur Bildung der Si-verknüpften Cyclotrisilan-Verbindung I, der (SiNSiNSi)-verknüpften Cyclodisilazan-Verbindung III und der (SiNSi)-verknüpften Cyclodi- und Cyclotrisilazan-Verbindung V.

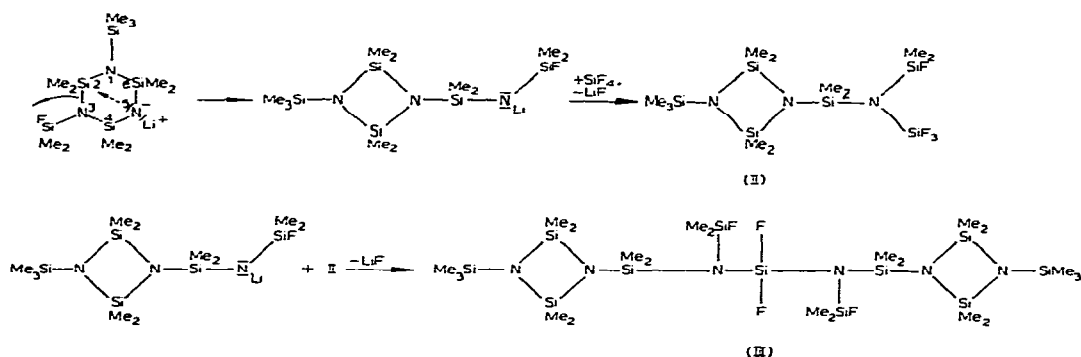
### Ergebnisse und Diskussion

Die Tendenz, in Kontraktionsreaktionen viergliedrige Ringsysteme zu bilden, ist bei fluorsilylsubstituierten Cyclotrisilazanen wesentlich geringer ausgeprägt als bei triorganysilyl-substituierten Cyclotrisilazanen [4,5]. Aus diesem Grunde wurde 1,3-Bis(fluordimethylsilyl)cyclotrisilazan lithiiert und im dimolaren Verhältnis mit 1,3-Bis(difluormethylsilyl)-5-trimethylsilyl-cyclotri-

silazan zur Reaktion gebracht. Nach Gl. 1 konnte jedoch in dieser Umsetzung nur I, eine Verbindung, in der zwei Cyclotrisilazane über eine Fluormethylsilylgruppe verknüpft sind, isoliert werden.

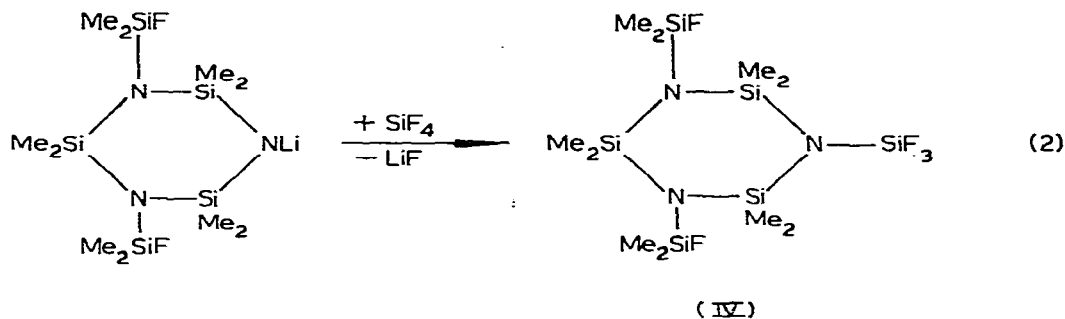


Auch der Versuch, mittels Umsetzung von 1-Lithium-3-fluordimethylsilyl-5-trimethylsilylhexamethylcyclotrisilazan mit einem Unterschuss an  $\text{SiF}_4$  das gesuchte Silan zu präparieren, führte nicht zum gewünschten Ergebnis sondern statt dessen zu den Verbindungen II und III (Schema 1).

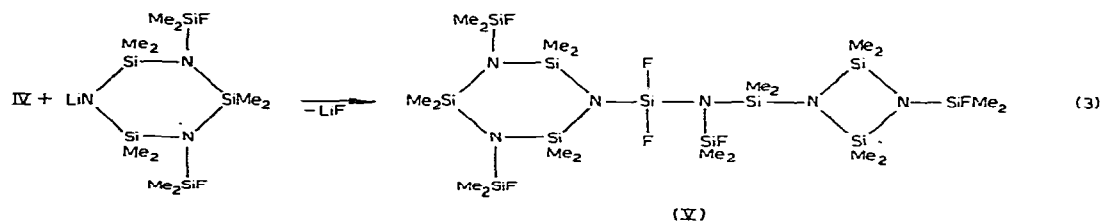


SCHEMA 1

Die Bildung von II und III ist über eine Ringkontraktion des metallierten Cyclotrisilazans zu erklären. Hierbei tritt der ylidische Stickstoff des lithiierten Cyclotrisilazans mit der gegenüberliegenden Dimethylsilylgruppe in Wechselwirkung. Die Cyclotrisilazane können dann sowohl unter Spaltung der  $\text{Si}^2-\text{N}^1$ - als auch der  $\text{Si}^2-\text{N}^3$ -Bindung kontrahieren. Allgemein verläuft der Bindungsbruch in der Art, dass das N-Atom zum Teil des entstehenden Vierringes wird, das den Substituenten mit den wenigsten Fluoratomen trägt [4,6]. Die Bereitschaft zur Umlagerung nimmt mit wachsender Anzahl an Fluoratomen am Ring ab und wird durch Trimethylsilylgruppen gefördert. Dass die Isomerisierung der Lithiumsalze zu Vierringen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten gefördert wird, zeigt die Darstellung von IV und V. Lithiiertes Bis-(fluordimethylsilyl)-cyclotrisilazan reagiert mit Siliciumtetrafluorid bei intaktem Sechsring zum 1-Trifluor-3,5-bis(fluordimethylsilyl)-cyclotrisilazan IV (Gl. 2).



Obwohl in der Reaktion von IV mit Bis(fluidimethylsilyl)-cyclotrisilazan die Kontraktion aufgrund der Fluorsilylsubstituenten der beiden Sechsringe erschwert ist, entsteht V, eine Verbindung, in der ein Cyclodisilazan über eine (SiNSi)-Brücke mit einem Cyclotrisilazan verbunden ist (Gl. 3).



Die dargestellten Verbindungen I–V sind farblos. I und II fielen als kristalline Festkörper an. Erstaunlich ist die hohe thermische Stabilität von III und V. Hier können bei der destillativen Reinigung auch Drücke gewählt werden, die Siedetemperaturen  $> 200^{\circ}\text{C}$  bewirken, ohne dass eine Zersetzung zu beobachten ist.

Aussagen über die Konstitution der Verbindungen II und IV sind den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu entnehmen. Die einzelnen Peaks lassen sich aufgrund der  $J(\text{CF})$ -Kopplung zuordnen. Die Unterscheidung zwischen Vierring und Sechsring ist durch die unterschiedliche Anzahl an Signalen beim unsymmetrisch substituierten System zu treffen.

Die Struktur von I, III und V wurde hauptsächlich aus  $^{19}\text{F}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren ermittelt, da die stark lösungsmittelabhängigen  $^1\text{H}$ -Verschiebungen meist zu dicht zusammenfielen, um eine genaue Zuordnung zu ermöglichen.

Die IR-Spektren zeigen bei II, III und V die charakteristischen  $\text{Si}_4\text{N}_2$ -Gerüstschwingungen für den Vierring bei  $1020\text{ cm}^{-1}$ .

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter  $\delta(^1\text{H})$ ,  $\delta(^{13}\text{C})$ ,  $\delta(^{19}\text{F})$ ,  $\delta(^{29}\text{Si})$  sowie  $J(\text{HF})$ ,  $J(\text{CF})$  und  $J(\text{SiF})$  sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

### Beschreibung der Versuche

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen wurden an einem hochauflösenden Bruker 60E Kernresonanzgerät durchgeführt. Für die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren stand ein Bruker HX-8 Kernresonanzgerät zur Verfügung. Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden an einem Varian XL-100 aufgenommen.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN  $\delta(^1\text{H})$ ,  $\delta(^{13}\text{C})$ ,  $\delta(^{19}\text{F})$ ,  $\delta(^{29}\text{Si})$  UND KOPPLUNGSKONSTANTEN  $J(\text{HF})$ ,  $J(\text{CF})$  UND  $J(\text{SiF})$  DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	$J(\text{HF})$ (Hz)	$J(\text{CF})$ (Hz)	$J(\text{SiF})$ (Hz)
I	0.08 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$		28.1 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$	-20.6 $\text{SiF}_2$	5.6 $\text{FSi}(\text{CH}_3)_2$		271.3 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$
	0.14 $[\text{SiF}(\text{CH}_3)_2]_2$		34.6 $\text{SiF}(\text{CH}_3)$	-1.3 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$			271 $\text{SiF}_2(\text{CH}_3)$
	0.36 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$		44.2 $\text{SiF}_2\text{CH}_3$	-0.8			
	0.37			2.6			
				3.2			
II	0.04 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-75.49 $\text{C}_2\text{SiF}$	24.6 $\text{SiF}_3$	-85.3 $\text{SiF}_3$		17.35 $\text{C}_2\text{SiF}$	210.5 $\text{SiF}_3$
	0.31 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$	-74.54 $\text{C}_3\text{Si}$	28.8 $\text{SiF}$				6 $\text{SiNSiF}$
		-73.09 $\text{C}_2\text{Si}$		-12.2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$			
		-71.70 $(\text{C}_2\text{SiN})_2$		-3.7 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$			
				4.9 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$			
III	0.10 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$		33.6 $\text{SiF}$	-67.7 $\text{SiF}_2$			243 $\text{SiF}$
	0.40 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$		51.2 $\text{SiF}_2$	-12.2 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$			2 $\text{SiNSiF}_3$
	0.42 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$			-3.8 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$			229 $\text{SiF}_2$
	0.43 $\text{FSi}(\text{CH}_3)_2$			4.8 $[\text{FSi}(\text{CH}_3)_2]_2$	7.25		273 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$
				10.8 $[\text{SiF}(\text{CH}_3)_2]_2$			2 $\text{F}_2\text{SiNSiF}$
IV	0.22 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$	-73.98 $\text{C}_2\text{SiF}$	24.3 $\text{SiF}_3$	-85.2 $\text{SiF}_3$	7.6 $\text{FSi}(\text{CH}_3)_2$	18.07 $\text{C}_2\text{SiF}$	209 $\text{SiF}_3$
		-71.82 $(\text{C}_2\text{Si})_2$	30.9 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$	-3.7 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$			5 $\text{SiNSiF}$
		-70.71 $\text{C}_2\text{Si}$		-1.7 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$			
				9.7 $[\text{SiF}(\text{CH}_3)_2]_2$		2.6 $\text{C}_2\text{Si}(\text{NSiF})_2$	
							269 $\text{SiF}$
V	0.10 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$		28.4 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$	-63.6 $\text{SiF}_2$	6.0 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$		233 $\text{SiF}_2$
	0.26 $[\text{SiF}(\text{CH}_3)_2]_2$		31.5 $[\text{SiF}(\text{CH}_3)_2]_2$	-11.8 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	7.6 $[\text{SiF}(\text{CH}_3)_2]_2$		7 $\text{F}_2\text{SiNSiF}$
				-3.3 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$			268 $(\text{SiF})_2$
				-2.1 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$			274 $\text{SiF}$
	0.38 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$		32.9 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$	-0.1 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$			271 $\text{SiF}$
		50.5 $\text{SiF}_2$		5.8 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$			
				9.3 $[\text{SiF}(\text{CH}_3)_2]_2$			
				11.1 $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$			

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren stammen von 30%igen Lösungen der Substanzen in  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Standard war in jedem Fall TMS intern für  $^1\text{H}$ -Messungen und  $\text{C}_6\text{F}_6$  intern für  $^{19}\text{F}$ -Messungen.

Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen. Standardsubstanzen waren hier TMS intern ( $^{29}\text{Si}$ ) und  $\text{CDCl}_3$  intern ( $^{13}\text{C}$ ).

In den Massenspektren, die auch zur Molmassenbestimmung herangezogen wurden, erfolgte die Nennung der Peaks bis zum Basispeak.

Die Intensitäten wurden in Prozent bezogen auf den Basispeak mit 100 Prozent angegeben.

Die Messungen erfolgten an einem Massenspektrometer CH 5 der Firma Varian MAT.

Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV.

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt.

Hexamethylcyclotrisilazan wurde analog den Vorschriften von Wannagat et al. [7], Trimethylsilyl-hexamethylcyclotrisilazan nach Breed und Elliot [8] bereitet. Die bereits bekannten fluorsilylsubstituierten Cyclotrisilazane wurden nach eigenen Vorschriften synthetisiert [2,9].

Fluor-[3,5-bis(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-1,3,5-triaza-2,4,6-trisilacyclohexyl-(1)]-[3'-difluormethylsilyl-5'-trimethylsilyl-2',2',4',4',6',6'-triaza-2',4',6'-trisilacyclohexyl-(1')] -methylsilan (I). Zur Herstellung wurden 0.1 Mol Bis-(difluormethylsilyl)-trimethylsilyl-hexamethylcyclotrisilazan unter Eiskühlung zu 0.2 Mol 1-Lithio-3,5-bis(fluordimethylsilyl)-hexamethylcyclotrisilazan in 200 ml THF gegeben und die Lösung 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Es schied sich  $\text{LiF}$  ab. Trennung des Produktes vom  $\text{LiF}$  erfolgte durch Überziehen in eine Falle, Reinigung nach Abtrennung nicht umgesetzten Ausgangsstoffes durch Umkristallisieren aus Hexan. Schmp.  $48^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 17.6 g (22%); MS *m/e*: 803 (0.5)  $[M]^+$ , 788 (10)  $[M - \text{CH}_3]^+$ , 687 (100). Gef.: C, 31.47; H, 8.03.  $\text{C}_{21}\text{H}_{63}\text{F}_5\text{N}_6\text{Si}_{11}$  (803.71) ber.: C, 31.38; H, 7.90%.

Substanz II und III entstanden bei der Umsetzung von 0.1 Mol lithiiertem 1-Fluordimethylsilyl-3-trimethylsilyl-hexamethylcyclotrisilazan in 300 ml Ether mit einem Unterschuss an  $\text{SiF}_4$  bei  $-40^\circ\text{C}$ . Das Produkt wurde wie bei I von  $\text{LiF}$  abgetrennt und fraktioniert. III blieb als Destillationsrückstand und wurde aus Hexan umkristallisiert.

1-[(*N*-Trifluorsilyl)-*N*-fluordimethylsilyl]aminodimethylsilyl]-3-trimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (II). Sdp.  $59^\circ\text{C}/0.01$  Torr; Ausbeute 38.1 g (84.3%); MS *m/e*: 451 (2)  $[M]^+$ , 436 (100)  $[M - \text{CH}_3]^+$ . Gef.: C, 29.81; H, 7.48.  $\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{F}_4\text{N}_3\text{Si}_6$  (451.91) ber.: C, 29.24; H, 7.36%.

3,3-Difluor-2,4-bis(fluordimethylsilyl)-1,5-bis[3'-trimethylsilyl-2',2',4',4'-tetramethyl-1',3'-diaza-2',4'-disilacyclobutyl-(1')] -1,1,5,5-tetramethyltrisilazan (III). Schmp.  $51^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 4.2 g (10.5%); MS *m/e*: 799 (3)  $[M]^+$ , 784 (100)  $[M - \text{CH}_3]^+$ . Gef.: C, 33.55; H, 8.64.  $\text{C}_{22}\text{H}_{66}\text{F}_4\text{N}_6\text{Si}_{11}$  (799.75) ber. C, 33.04; H, 8.32%.

1-Trifluorsilyl-3,5-bis(fluordimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-1,3,5-triaza-2,4,6-trisilacyclohexan (IV). Verbindung IV wurde durch Einleiten von 0.25 Mol  $\text{SiF}_4$  in eine Lösung von 0.2 Mol 1-Lithio-3,5-bis(fluordimethylsilyl)hexamethylcyclotrisilazan in 600 ml Hexan/THF bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten.

Zur Abtrennung von LiF wurde das Produkt im Hochvakuum in eine Falle gezogen. Aufarbeitung erfolgte nach Abziehen des Lösungsmittels durch Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonne. Sdp. 73°C/0.01 Torr; Ausbeute 78.2 g (85.8%). Gef.: C, 26.00; H, 6.70. C<sub>10</sub>H<sub>30</sub>F<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>6</sub> (455.88) ber.: C, 26.35; H, 6.63%.

1-Difluor-1-[3',5'-bis(fluordimethylsilyl)-2',2',4',4',6',6'-hexamethyl-1',3',5'-triaz-2',4',6'-trisilacyclohexyl-(1')] -3-[3''-fluordimethylsilyl-2'',2'',4'',4''-tetramethyl-1'',3'',-diaz-2'',4''-disilacyclobutyl-(1'')] -2-fluordimethylsilyl-3,3-dimethylsilazan (V). Verbindung V entstand durch Zugabe von 0.2 Mol IV in 50 ml Ether zu 0.4 Mol 1-Lithio-3,5-bis(fluordimethylsilyl)hexamethylcyclo-trisilazan in 200 ml Hexan/Ether bei 0°C. Die Lösung wurde 12 Std. unter Rückfluss gekocht und dann wie zuvor beschrieben aufgearbeitet. Sdp. 147°C/0.01 Torr; Ausbeute 69.6 g (43.1%); MS *m/e*: 807 (2) [*M*]<sup>+</sup>, 792 (100) [*M* - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Gef.: C, 29.64; H, 7.25. C<sub>20</sub>H<sub>60</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>Si<sub>11</sub> (807.67) ber.: C, 29.74; H, 7.49%.

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

## Literatur

- 1 U. Wannagat und V. Paul, *Monatsh. Chem.*, 105 (1974) 1233.
- 2 U. Klingebiel, D. Enterling und A. Meller, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1277; U. Klingebiel, J. Deiselmann und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 441 (1978) 107.
- 3 W. Clegg, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick und N. Vater, *Acta Cryst. B*, 37 (1981) 986.
- 4 W. Clegg, M. Hesse, U. Klingebiel, G.M. Sheldrick und L. Skoda, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1359.
- 5 L.W. Breed, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1940; W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 2261.
- 6 L. Skoda, U. Klingebiel und A. Meller, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2342.
- 7 U. Wannagat, L. Gerschler und H.-J. Wismar, *Monatsh. Chem.*, 102 (1971) 1854.
- 8 L.W. Breed und R.L. Elliot, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1069.
- 9 U. Klingebiel, L. Skoda und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 441 (1978) 113.