

*Journal of Organometallic Chemistry*, 414 (1991) 307–310  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 21843

## Erste Fluorfunktionelle Silylhydrazin-Sechsringe

Christian Drost, Uwe Klingebiel \* und Mathias Noltemeyer

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. März 1991)

### Abstract

Dilithiated bis(silyl)hydrazines react with tetrafluorosilane to yield tetrakis(silyl)hydrazines, which again react with the lithium derivatives forming the unknown fluorosilyl functional hydrazine six-membered rings **3** and **4**. The single crystal analysis of **3** shows that the molecule has a twist form.

### Zusammenfassung

Dilithiierte Bis(silyl)hydrazine reagieren mit Tetrafluorsilan zu Tetrakis(silyl)hydrazinen, die in erneuter Reaktion mit den Lithiumderivaten die unbekanntenen fluorsilylfunktionellen Hydrazin-Sechsringe **3** und **4** bilden. Einkristalluntersuchungen von **3** zeigen eine Twistform des Moleküls.

### Einleitung

Silylhydrazin-Ringsysteme sind seit den fünfziger Jahren bekannt. Ein Darstellungsverfahren basiert auf der intermolekularen Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Hydrazin und Dialkyl- oder -aryldichlorsilanen [1], ein zweites auf der Cyclisierung offenkettiger Fluorsilylhydrazine [2,3]. Halogensilylfunktionelle Hydrazinsechsringe waren bisher unbekannt.

### Ergebnisse und Diskussion

Im vorliegenden Beitrag stellen wir die Synthese und Kristallstruktur des ersten 3,3,6,6-Tetrafluor-1,2,4,5-tetraaza-3,6-disilacyclohexans vor. Ausgehend von  $\text{SiF}_4$  und dem Dilithiumderivat des 1,2-Bis(tert-butyl-dimethylsilyl)hydrazins gelang uns die Synthese des 1,2-Bis(trifluorsilyl)hydrazins (**1**) [4\*], das sich als ein hervorragender Precursor für den fluorfunktionellen Sechsring **3** [5\*] erwies. Wird unter vergleichbaren Bedingungen  $\text{SiF}_4$  mit  $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2$  umgesetzt, entsteht der Sechsring

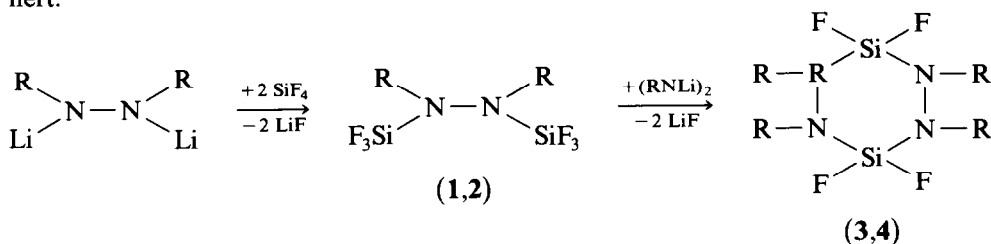
\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von **3**

Si(1)–F(1)	157.1(4)	N(1)–N(1b)	149.1(8)
Si(1)–N(1)	170.5(4)	N(1)–Si(2)	179.5(5)
F(1)–Si(1)–F(1a)	101.5(3)	Si(1)–N(1)–Si(2)	125.8(2)
N(1)–Si(1)–N(1a)	112.4(3)	Si(2)–N(1)–N(1b)	123.6(3)
Si(1)–N(1)–N(1b)	108.2(3)		

**4** [6\*] (Tabelle 1). Das Bis(trifluorsilyltrimethylsilyl)hydrazin (**2**) wurde nicht isoliert.



(R = SiMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (**1,3**); SiMe<sub>3</sub> (**2,4**))

**3** kristallisiert aus n-Hexan in farblosen Nadeln. Nach Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse [7\*] (Fig. 1) liegt der (SiNN)<sub>2</sub>-Sechsring im Kristall in einer Twistform vor. Die Fluoratome stehen jeweils auf Lücke. Die exocyclischen Si–N-Bindungen sind mit 179.5 pm signifikant länger als die endocyclischen Si–N-Abstände mit 170.5 pm. Diese sind aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Fluoratome verkürzt. Die Winkelsummen an den Stickstoffatomen betragen 357.6°, d.h. die N-Atome sind sp<sup>2</sup>-hybridisiert. Die CMe<sub>3</sub>SiMe<sub>2</sub>-Gruppen stehen ideal gestaffelt zueinander.

## Experimenteller Teil

### Kristallographische Daten von **3**

C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>F<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>, tetragonal, P4<sub>2</sub>2<sub>1</sub>2, a 1356.5(1), c 988.9(2) pm, V 1.8197(4) nm<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> 1.18 g cm<sup>-3</sup>, Z = 2, μ(Mo-K<sub>α</sub>) 0.26 mm<sup>-1</sup>, 1782 gesammelte Reflexe, davon 1203 unabhängige und 1128 mit F > 3σ(F), 2θ<sub>max</sub> = 45°, 87 Parameter, R = 0.0635, R<sub>w</sub> = 0.089, w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(F) + 0.0004F<sup>2</sup>, Restelektronendichte 1.2/–0.4 e nm<sup>-3</sup>. Datensammlung auf STOE-Siemens-AED2, Rev. 6.2; Verfeinerung mit SHELXTL. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert.

1,2-Bis(tert-butyltrimethylsilyl)-1,2-bis(trifluorsilyl)hydrazin (**1**) und 3,3,6,6-Tetrafluor-1,2,4,5-tetraaza-1,2,4,5-tetra(trimethylsilyl)-3,6-disilacyclohexan (**4**)

0.01 mol (2.6 g) (t-BuSiMe<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub> bzw. 0.01 mol (1.76 g) (Me<sub>3</sub>SiNH)<sub>2</sub> in 50 ml Hexan werden mit 0.02 mol BuLi (15%ig in Hexan) versetzt. Die gebildeten

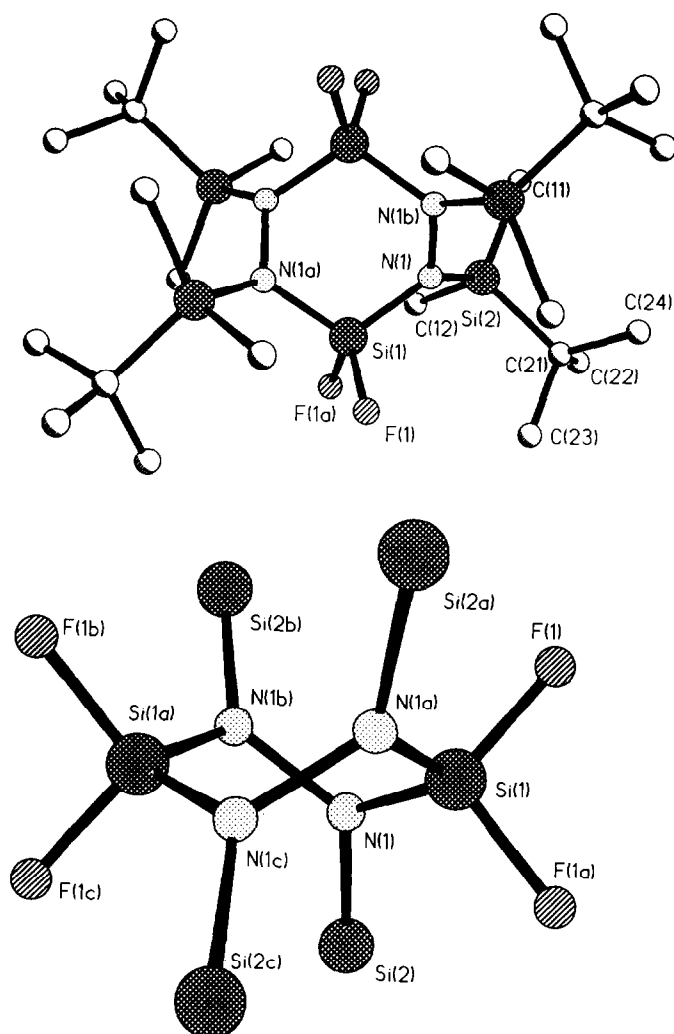


Fig. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall.

Lithiumderivate werden durch Zugabe von ca. 25 ml THF gelöst. Anschließend werden bei  $-60^{\circ}\text{C}$  0.02 mol  $\text{SiF}_4$  eingeleitet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird kurz zum Sieden erhitzt, das entstandene LiF abgetrennt. **1** und **4** werden destillativ gereinigt. Neben 50% **1** entsteht in dieser Reaktion ca 20% **3**. Ausbeute **4**: 80%.

**1** (alle Messungen in  $\text{CDCl}_3$ ):  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.2$  (s, 6H, SiMe); 0.3 (s, 6H, SiMe); 0.97 (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -3.5$  (q,  $^4J(\text{C}, \text{F}) = 1.0$  Hz, 2C,  $\text{SiC}_2$ );  $-4.2$  (q,  $^4J(\text{C}, \text{F}) = 1.6$  Hz, 2C,  $\text{SiC}_2$ ); 20.11 (s, 2C,  $\text{CC}_3$ ); 27.24 (q,  $^5J(\text{C}, \text{F}) = 0.8$  Hz, 6C,  $\text{CC}_3$ ).  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 16.71$  (s, 6F).  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -87.73$  (q,  $J(\text{Si}, \text{F}) = 213.7$  Hz, 2Si,  $\text{SiF}_3$ ); 23.98 (s, 2Si,  $\text{SiMe}_7$ ).

**4**: ( $\text{CDCl}_3$ ):  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.23$  (s, 36 H, SiMe).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 0.92$  (s, 12C, SiC).  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 22.43$  (s, 4F,  $\text{SiF}_2$ ).  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -57.79$  (t,  $J(\text{Si}, \text{F}) = 245.5$  Hz, 2Si,  $\text{SiF}_2$ ); 14.53 (s, 2Si, SiMe).

*3,3,6,6-Tetrafluor-1,2,4,5-tetraaza-1,2,4,5-tetra(tert-butyltrimethylsilyl)-3,6-disilacyclohexan (3)*

0.005 mol (1.36 g) des Dilithiumderivates von  $(^t\text{BuSiMe}_2\text{NH})_2$  in 50 ml Hexan und 20 ml THF wird mit 0.005 mol (2.14 g) **1** in 50 ml Hexan versetzt und unter Rühren 1 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des entstandenen LiF wird **3** aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 90%.

**3**: ( $\text{CDCl}_3$ ):  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.25$  (t,  $^3J(\text{H},\text{F}) = 2.5$  Hz, 12H, SiMe); 0.3 (s, 12H, SiMe).  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 29.8$  (s, 4F).

### Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie gefördert.

### Literatur und Bemerkungen

- 1 U. Wannagat und H. Niederprüm, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 745.
- 2 J. Hluchy und U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 301.
- 3 W. Clegg, M. Haase, H. Hluchy, U. Klingebiel und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 290.
- 4 **1**: Kp. = 64 °C/0.01 mbar; MS (FI):  $m/z = 428$  ( $M^+$ , 95%).
- 5 **3**: Schmp. = 294 °C; MS (FI):  $m/z = 648$  ( $M^+$ , 100%).
- 6 **4**: Kp. = 82 °C/0.01 mbar; MS (70 eV):  $m/z = 480$  ( $M^+$ , 20%).
- 7 Weitere Einzelheiten zu den Strukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55367, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.