

# Cyclotetrasilazane als Precursor für Cyclotrisilazane und Bis(cyclodisilazan-1-yl)silane \*

Elisabeth Werner und Uwe Klingebiel

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 16. August 1993)

## Abstract

Di-lithiated octamethylcyclotetrasilazane (OMCTS, **1**) reacts with halosilanes in different ways. Ring contraction with formation of the isomeric cyclodisilazanes **2**, **3** occurs in the reaction with chloro- and fluorotrimethylsilanes. Substitution (**6**) and ring contraction with formation of the isomeric six-membered ring **7** occurs with chlorodimethylsilane. **2**, **3**, **6** and **7** are excellent precursors of silyl-bridged, SiH-functional, four-membered ring systems (**4**, **5**, **9–11**). The mechanism of the isomerization reactions are discussed.

## Zusammenfassung

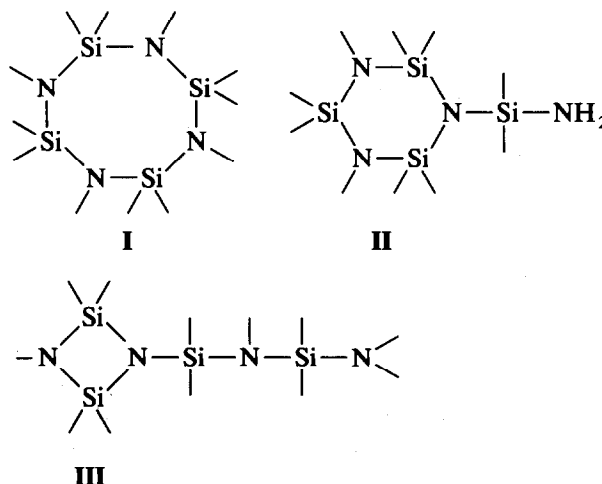
Dilithiiertes Octamethylcyclotetrasilazan (OMCTS, **1**) reagiert mit Halogensilanen unterschiedlich. Ringkontraktion unter Bildung der isomeren Cyclodisilazane **2**, **3** erfolgt in der Reaktion mit Chlor- und Fluorotrimethylsilan. Substitution (**6**) und Ringkontraktion unter Bildung des isomeren sechsgliedrigen Ringes **7** erfolgt mit Chlordimethylsilan. **2**, **3**, **6** und **7** sind hervorragende Edukte für die Synthese von silylverbrückten, SiH-funktionellen, viergliedrigen Ringsystemen (**4**, **5**, **9–11**). Der Mechanismus der Isomerisierung wird diskutiert.

*Key words:* Silicon; Cyclosilazane; Isomerization; Substitution

## 1. Einleitung

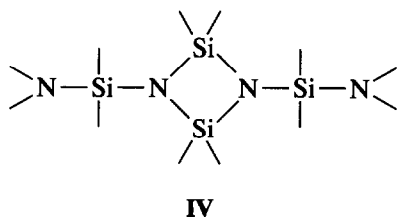
Silatropie ist das Bestreben von Silylgruppen, in einem Molekül an das Atom mit der höchsten negativen Ladung zu wandern. Erfolgreich angewandt wurde die Silylgruppenwanderung zum Beispiel bei der Synthese der ersten Phospha- und Silaethene. In cyclischen Systemen führt die Silatropie häufig zur Änderung der Ringgröße.

Betrachtet man das Octamethylcyclotetrasilazan (**I**), so sind für diese Verbindung drei weitere isomere Strukturen denkbar, die eines Cyclotrisilazans (**II**) und zweier Cyclodisilazane (**III**, **IV**).



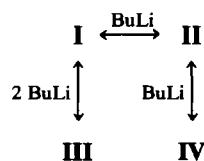
Correspondence to: Professor Dr. U. Klingebiel.

\* Dedicated to Prof. Dr. Dietmar Seyferth on the occasion of his 65th birthday.



Bei der Monosilylierung eines Stickstoffatoms erhöht sich die Zahl auf sieben, im Fall der Disilylierung auf elf Strukturen [1].

Wir fanden, daß das Anion von I in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit dem Anion von II steht, während sich das Dianion von I im Gleichgewicht mit dem Dianion des strukturisomeren Vierringes III befindet. Das Dianion von II hingegen kontrahiert zum isomeren Dianion von IV [2,3].



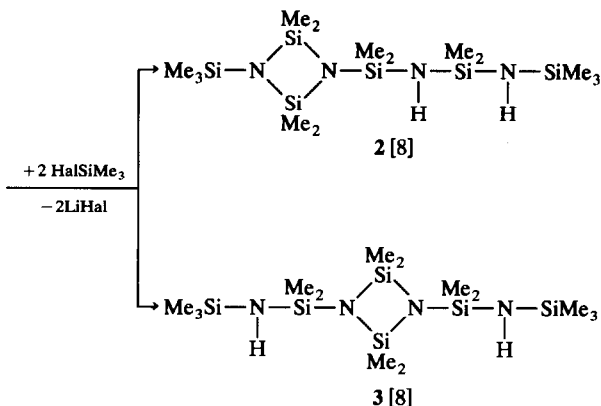
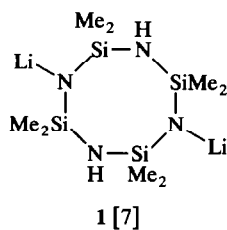
Die Gleichgewichtseinstellung zwischen den acht-, sechs- und viergliedrigen Ringen ist stark temperaturabhängig, wird jedoch auch durch die elektronischen und kinetischen Effekte der bereits am Stickstoff gebundenen bzw. angreifenden Gruppen beeinflusst.

Cyclosilazane wurden in jüngster Zeit bereits mehrfach mit Erfolg als Precursor für Si-N-Keramiken eingesetzt [4,5]. Die Kenntnis der Reaktionsbedingungen der anionischen Umlagerungen im Cyclosilazane-System ermöglicht es, gezielt Si-N-Ringe verschiedener Größe herzustellen und miteinander zu verknüpfen. Auf diese Weise können Moleküle mit großer Molmasse synthetisiert werden, die einen niedrigen Dampfdruck haben und sich somit für eine Polymerisation mit darauffolgender Pyrolyse anbieten. Speziell Si-H-funktionelle Verbindungen eignen sich aufgrund ihres hydridischen Wasserstoffs für derartige Zersetzungen [4].

Ausgehend vom OMCTS stellen wir in dieser Arbeit Reaktionen von Halogenmethylsilanen mit lithiierten Cyclosilazanen vor.

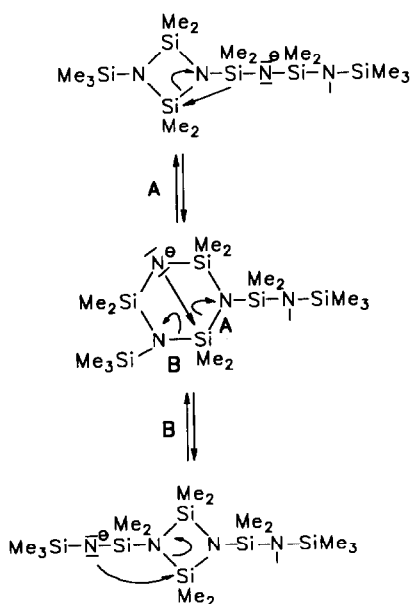
## 2. Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung von silylverbrückten, viergliedrigen SiN-Ringen eignen sich Trisilazan-1-yl-cyclodisilazane [3,6], die in der Reaktion des dilithiierten OMCTS (1) [7] mit Halogentrimethylsilanen erhältlich sind.



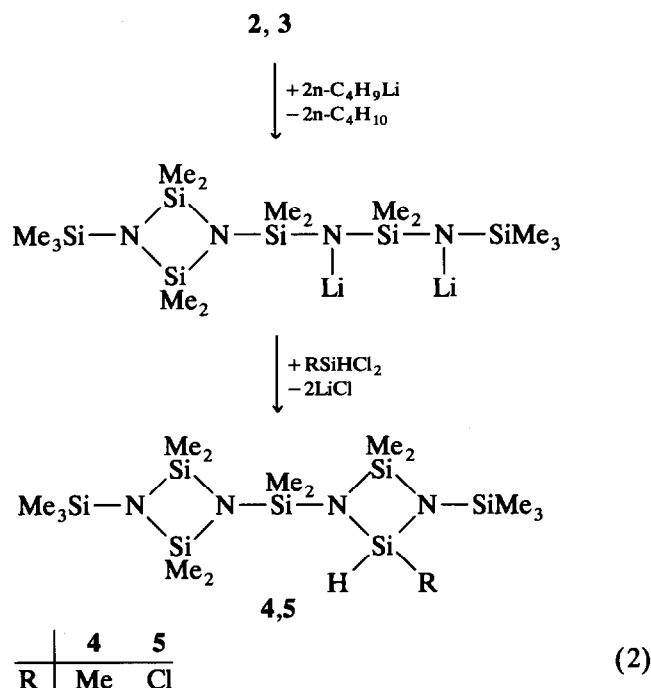
(1)

Als Nebenprodukt der Reaktion mit ClSiMe<sub>3</sub> tritt das isomere 1,3-Bis[(trimethylsilylamino)dimethylsilyl]-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan auf—ein symmetrisch substituiertes Cyclodisilazan 3. Die Lithiumderivate beider Si-N-Vierringe zeigen ein einheitliches Reaktionsverhalten, welches darauf zurückgeführt werden kann, daß die beiden Cyclodisilazane auf der Stufe der Anionen über den strukturisomeren Sechsring miteinander im Gleichgewicht stehen.

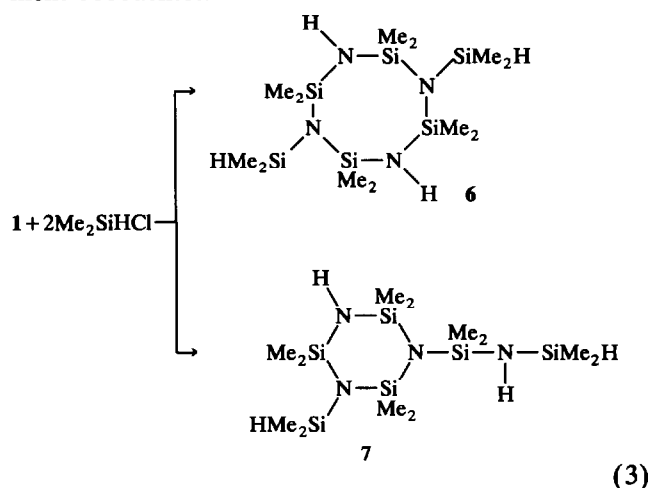


Schema 1.

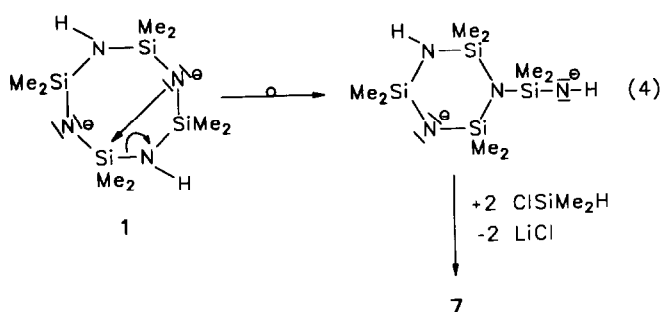
So reagieren die Dilithiumderivate von 2 und 3 mit Dichlormethylsilan und Trichlorsilan unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Lithiumchlorid und Ringschluß zu den Dimethylsilyl-gekoppelten Cyclodisilazanen 4 und 5, die hydridischen Wasserstoff an einem Ringsilicium tragen.



Die zur Gl. (1) analoge Reaktion von 1 mit Dichlormethylsilan liefert zwei isomere Disubstitutionsverbindungen. Neben dem 1,5-Bis(dimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethylcyclotetrasilazan 6 (Gl. (3)) wird das Ring- und Seitenketten-substituierte Cyclotrisilazan 7 gebildet. Die Synthese von  $(\text{SiMe}_2\text{N})_2$ -Vierringen infolge von Ringkontraktionen wird hier nicht beobachtet.

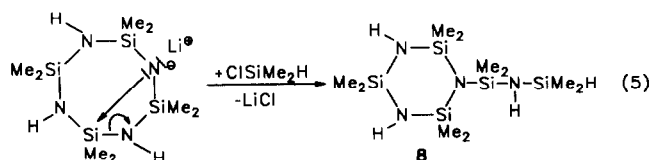


Die Bildung von 7 ist mit einem Gleichgewicht der Dianionen von I mit II zu erklären.



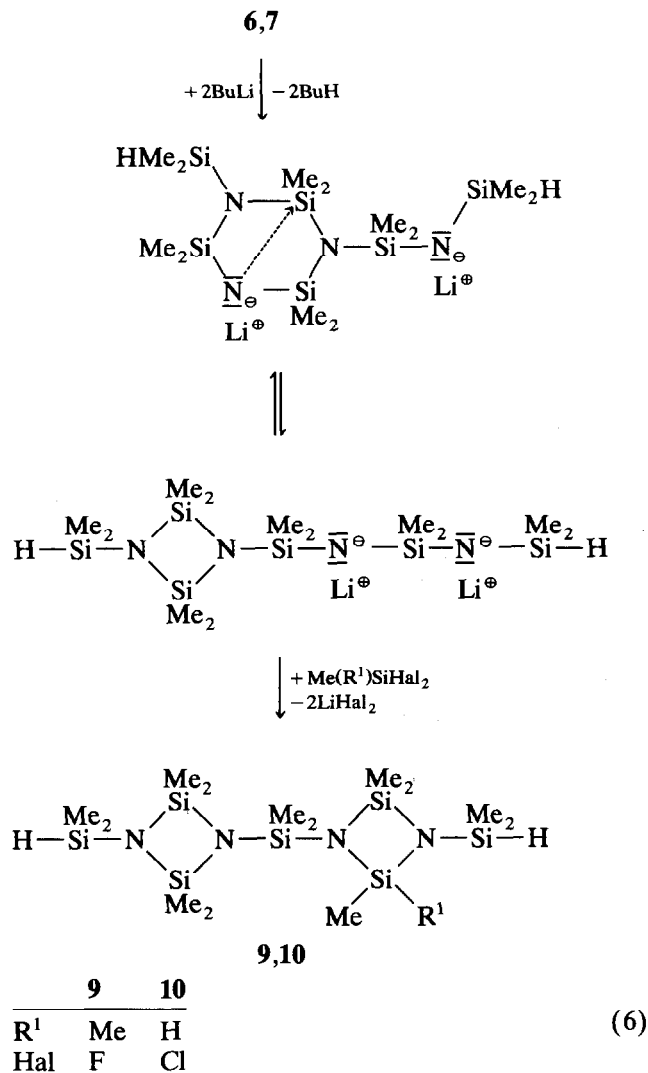
Als Ursache für den Erhalt größerer Ringe (Acht- und Sechsering) bei der Umsetzung mit  $\text{HMe}_2\text{SiCl}$  gegenüber der Reaktion des dilithiierten OMCTS mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiF}$  (Vierringe) kann der geringere sterische Anspruch des Dimethylsilylsubstituenten gegenüber der Trimethylsilylgruppe angesehen werden.

Allgemein erhöhen große Substituenten die Kontraktionstendenz lithierter Cyclosilazane, da den Gruppen an kleinen Ringen mehr Platz zur Verfügung steht. Darüber hinaus ist der Einfluß elektronischer Effekte auf das Kontraktionsverhalten von Cyclosilazanen zu berücksichtigen. Durch den +I-Effekt des Trimethylsilylsubstituenten wird die Basizität der endocyclischen Stickstoffatome erhöht, wodurch die Tendenz zur Ringkontraktion—eine intramolekulare Lewis-Säure-Base-Reaktion—vergrößert wird. Das Monolithium-Derivat des OMCTS zeigt gegenüber dem Dilithium-Derivat 1 eine größere Isomerisierungstendenz. Es reagiert mit  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  unter Kontraktion zum Seitenketten-substituierten Cyclotrisilazan 8 (Gl. (5)).

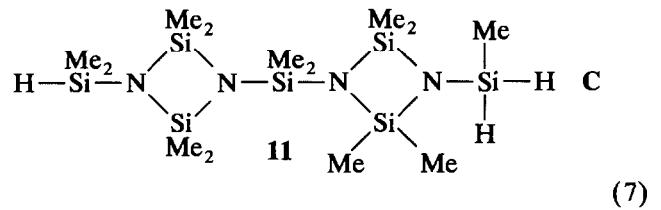
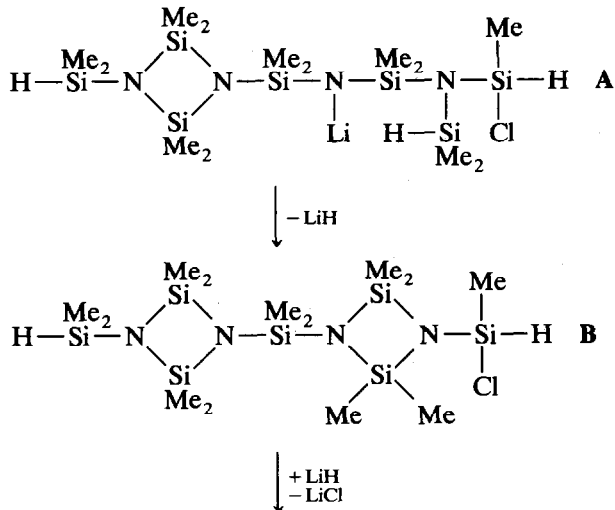


Die gut zugänglichen Cyclosilazane 6 und 7 (Gl. (3)) sind durch die Gleichgewichte mit den isomeren Cyclo-disilazanen auf der Stufe der Anionen (Lithiumderivate) ineinander überführbar.

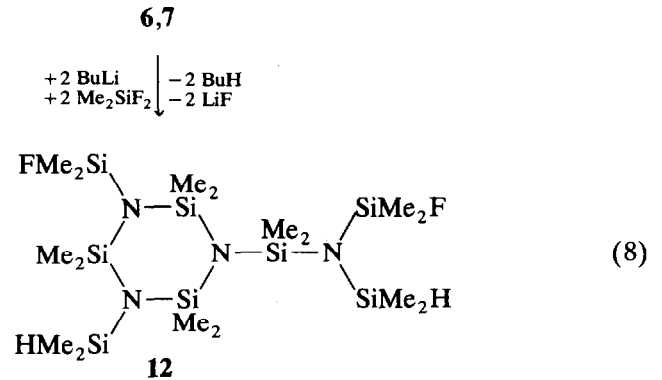
Tris- und Tetrakis-substituierte OMCTS sind bislang unbekannt. Die Dilithiumderivate von 6 und 7 reagieren in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt mit  $\text{Me}_2\text{SiF}_2$  und  $\text{MeHSiCl}_2$  im Molverhältnis 1:1 zu 9 und 10, d.h. zu Molekülen, bestehend aus zwei Cyclo-disilazanen mit endständigen  $\text{SiH}$ -Funktionalitäten, die über eine  $\text{SiMe}_2$ -Brücke verbunden sind. Die Dilithiumderivate von 6 und 7 kontrahieren zu einem isomeren viergliedrigen Ring. Mechanistisch ist die Bildung des viergliedrigen Ringdianions ausgehend von 6 nur schrittweise über das des sechsgliedrigen Systems von 7 zu deuten.



Als Nebenprodukt dieser Reaktion konnte 11 isoliert werden, dessen Bildung nach erfolgter Substitution auf eine LiH-Abspaltung aus A, Ringschluß und Hydrierung von B zurückgeht.



Werden die dilithiierten Verbindungen 6 und 7 in THF zu einer bimolaren Menge von Me<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> getropft, entsteht der Tetrakis(silyl)-substituierte sechsgliedrige Ring 12.



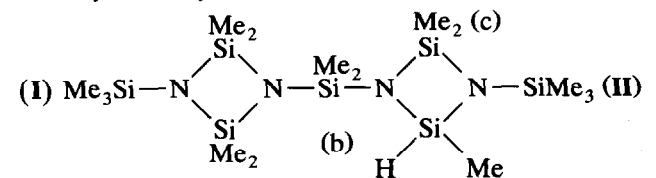
### 3. Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. NMR-Messungen mit einem 250-MHz-Spektrometer (außer <sup>19</sup>F: 80-MHz-Gerät). Standards für <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-NMR: TMS int.; für <sup>19</sup>F-NMR: C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> int. 30% Lösungen in CDCl<sub>3</sub>. Die Molmassen wurden massenspektroskopisch bestimmt. Die Reinheit der Verbindungen wurde gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch kontrolliert.

#### 3.1. Verbindungen 4 und 5

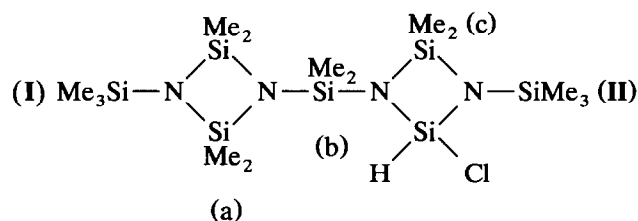
0.035 mol 1-(1',1',3',3',5',5',5'-Heptamethyl-1',3',5'-trisilazan-1'-yl)-2,2,4,4-tetramethyl-3-trimethylsilylcyclodisilazan (2) in 50 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur mit 0.07 mol *n*-Butyllithium unter Rühren versetzt. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß werden 10 ml THF und anschließend 0.35 mol Dichlormethylsilan (4) bzw. Trichlorsilan (5) hinzugegeben und die Lösung weitere 3 h zum Sieden erhitzt. Die Rohprodukte werden durch Einkondensieren im Hochvakuum vom Lithiumchlorid abgetrennt und durch Destillation im Hochvakuum gereinigt.

3.1.1. (2,2,4-Trimethyl-3-trimethylsilyl-cyclodisilazan-1-yl)(2',2',4',4'-tetramethyl-3'-trimethylsilyl-cyclodisilazan-1'-yl)dimethylsilan (4)



$C_{15}H_{46}N_4Si_7$  (479.2). Ausb. 11.4 g (68%), Sdp.  $76^\circ C/0.01$  mbar. MS (FI-Messung): 478 (100)  $[M^+]$ .  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.02 ( $\frac{1}{2}$  SiMe<sub>2</sub>, b, 3H); 0.02 (SiMe<sub>3</sub>, I/II, 9H); 0.03 ( $\frac{1}{2}$  SiMe<sub>2</sub>, b, 3H); 0.04 (SiMe<sub>3</sub>, I/II, 9H); 0.27 ( $\frac{1}{2}$  SiMe<sub>2</sub>, c, 3H, q,  $^4J(HH) = 0.4$  Hz); 0.28 (SiMe<sub>2</sub>, a, 12H); 0.30 ( $\frac{1}{2}$  SiMe<sub>2</sub>, c, 3H, q,  $^4J(HH) = 0.5$  Hz); 0.34 (SiHMe, 3H, d,  $^3J(HH) = 1.9$  Hz); 5.28 (SiH, 1H, q,  $^3J(HH) = 1.9$  Hz).  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  2.07 (SiC<sub>3</sub>, II); 2.32 (SiC<sub>3</sub>, I); 3.07 ( $\frac{1}{2}$  SiC<sub>2</sub>, b); 3.62 ( $\frac{1}{2}$  SiC<sub>2</sub>, b); 5.08 ( $\frac{1}{2}$  SiC<sub>2</sub>, c); 5.41 (SiC<sub>2</sub>, a); 5.46 (SiC<sub>2</sub>, a); 5.81 (SiHC); 5.91 ( $\frac{1}{2}$  SiC<sub>2</sub>, c).  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  -19.85 (SiMe<sub>2</sub>, b); -12.68 (SiHMe, d, q,  $^1J(SiH) = 218.1$  Hz,  $^2J(SiH) = 7.3$  Hz); -4.13 (SiMe<sub>3</sub>, I); -3.20 (SiMe<sub>3</sub>, II); 3.31 (SiMe<sub>2</sub>, a); 6.38 (SiMe<sub>2</sub>, c).

3.1.2. (4-Chlor-2,2-dimethyl-3-trimethylsilyl-cyclodisilazan-1-yl)-(2',2',4',4'-tetramethyl-3'-trimethylsilyl-cyclodisilazan-1'-yl)-dimethylsilan (5)



$C_{14}H_{43}ClN_4Si_7$  (499.6). Ausb. 8.4 g (48%), Sdp.  $81^\circ C/0.01$  mbar. MS (FI-Messung): 498 (100)  $[M^+]$ .  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.03 (SiMe<sub>3</sub>, I, 9H); 0.07 ( $\frac{1}{2}$  SiMe<sub>2</sub>, b, 3H); 0.10 ( $\frac{1}{2}$  SiMe<sub>2</sub>, b, 3H); 0.10 (SiMe<sub>3</sub>, II, 9H); 0.29 (SiMe<sub>2</sub>, a, 12H); 0.36 ( $\frac{1}{2}$  SiMe<sub>2</sub>, c, 3H); 0.36 ( $\frac{1}{2}$  SiMe<sub>2</sub>, c, 3H); 5.75 (SiH, 1H).  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  1.89 (SiC<sub>3</sub>, II); 2.45 (SiC<sub>3</sub>, I); 3.04 ( $\frac{1}{2}$  SiC<sub>2</sub>, b); 3.24 ( $\frac{1}{2}$  SiC<sub>2</sub>, b); 4.69 ( $\frac{1}{2}$  SiC<sub>2</sub>, c); 5.23 ( $\frac{1}{2}$  SiC<sub>2</sub>, c); 5.53 (SiC<sub>2</sub>, a); 5.64 (SiC<sub>2</sub>, a).  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  -34.07 (SiHCl, d,  $^1J(SiH) = 296.8$  Hz); -18.63 (SiMe<sub>2</sub>, b, sept.,  $^2J(SiH) = 6.8$  Hz); -3.95 (SiMe<sub>3</sub>, I, dz,  $^2J(SiH) = 6.6$  Hz); -0.81 (SiMe<sub>3</sub>, II, dz,  $^2J(SiH) = 6.7$  Hz); 3.77 (SiMe<sub>2</sub>, a, sept.,  $^2J(SiH) = 6.9$  Hz); 8.43 (SiMe<sub>2</sub>, c, sept.,  $^2J(SiH) = 6.9$  Hz).

### 3.2. Verbindungen 6 und 7

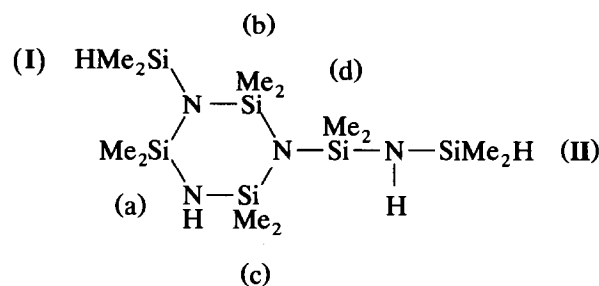
Zu 0.1 mol **1** in 50 ml THF werden 0.2 mol Chlordimethylsilan (**6,7**) zutropfen und die Reaktionslösung 48 h unter Rückfluß erhitzt. Die Abtrennung des Lithiumchlorids erfolgt durch Einkondensation der flüchtigen Produkte in einer Kühlfalle. Die Reinigung von **6** und **7** erfolgte destillativ.

3.2.1. 1,3-Bis(dimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-cyclotetrasilazan (6)

$C_{12}H_{40}N_4Si_6$  (409.0). Ausb. 9.8 g (24%), Sdp.  $66^\circ C/0.01$  mbar. MS (FI-Messung): 408 (100)  $[M^+]$ .  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.14 (SiHMe<sub>2</sub>, 6H, d,  $^3J(HH) = 3.1$  Hz); 0.19 (SiMe<sub>2</sub>, 6H); 4.50 (SiH, 1H, sept.,  $^3J(HH) = 3.1$

Hz).  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  1.51 (SiHC<sub>2</sub>); 4.89 (SiC<sub>2</sub>).  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  -13.93 (SiHMe<sub>2</sub>, d,  $^1J(SiH) = 194.4$  Hz); -7.21 (SiMe<sub>2</sub>).

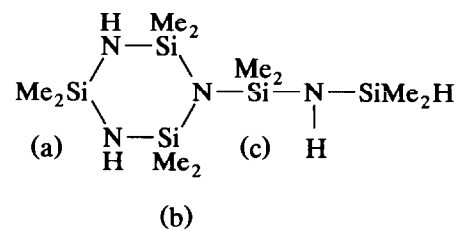
3.2.2. 1-[1',1',3',3',5',5'-Hexamethyl-2',4'-aza-trisilazan]-2,2,4,4-tetramethyl-3-dimethylsilyl-cyclotrisilazan (7)



$C_{12}H_{40}N_4Si_6$  (409.0). Ausb. 22.5 g (55%), Sdp.  $69^\circ C/0.01$  mbar. MS (FI-Messung): 408 (100)  $[M^+]$ .  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.17 (SiMe<sub>2</sub>, a-c, 6H); 0.20 (SiMe<sub>2</sub>, a-c, 6H); 0.20 (SiHMe<sub>2</sub>, 6H, d,  $^3J(HH) = 3.5$  Hz); 0.20 (SiHMe<sub>2</sub>, 6H, d,  $^3J(HH) = 3.6$  Hz); 0.21 (SiMe<sub>2</sub>, a-c, 12H); 0.35 (SiMe<sub>2</sub>, d, 6H); 4.46 (SiH, 1H, sept.,  $^3J(HH) = 3.5$  Hz); 4.48 (SiH, 1H, sept.,  $^3J(HH) = 3.6$  Hz).  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  0.77 (SiHC<sub>2</sub>, I/II); 1.73 (SiHC<sub>2</sub>, I/II); 4.32 (SiC<sub>2</sub>, a-d); 5.34 (SiC<sub>2</sub>, a-d); 6.01 (SiC<sub>2</sub>, a-d); 6.67 (SiC<sub>2</sub>, a-d).  $^{29}Si$ -NMR: -15.08 (SiHMe<sub>2</sub>, I, d, sept.,  $^1J(SiH) = 191.6$  Hz,  $^3J(SiH) = 6.9$  Hz); -13.68 (SiHMe<sub>2</sub>, II, d,  $^1J(SiH) = 194.1$  Hz); -8.63 (SiMe<sub>2</sub>, d); -8.37 (SiMe<sub>2</sub>, a/c); -4.92 (SiMe<sub>2</sub>, b); -3.69 (SiMe<sub>2</sub>, a/c).

3.2.3. 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-(dimethylsilylamino)dimethylsilylcyclotrisilazan (8)

Die Darstellung von **8** erfolgt analog der von **6** und **7** unter Einsatz von 1 mol ClSiHMe<sub>2</sub>.



$C_{10}H_{34}N_4Si_5$  (350.8). Ausb. 27.3 g (78%), Sdp.  $51^\circ C/0.01$  mbar. MS (FI-Messung): 350 (100)  $[M^+]$ . IR:  $\nu = 2117.4$  cm<sup>-1</sup> (SiH);  $\nu = 3381.5$  cm<sup>-1</sup> (NH);  $\nu = 3418.3$  cm<sup>-1</sup> (NH).  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.08 (SiMe<sub>2</sub>, a, 6H); 0.18 (SiMe<sub>2</sub>, c, 6H); 0.21 (SiMe<sub>2</sub>, b, 12H); 0.25 (SiHMe<sub>2</sub>, 6H); 4.39 (SiH, 1H, sept.,  $^3J(HH) = 3.2$  Hz).  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  0.88 (SiHC<sub>2</sub>); 3.92 (SiC<sub>2</sub>, a); 5.03 (SiC<sub>2</sub>, c); 5.69 (SiC<sub>2</sub>, b).  $^{15}N$ -NMR:  $\delta$  -346.17 (NH, Kette, d,  $^1J(NH) = 66.8$  Hz,  $^2J(NH) = 5.6$  Hz); -340.93 (NH, Ring, d,  $^1J(NH) = 70.8$  Hz); -321.36 (N).  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$

–13.77 (SiHMe<sub>2</sub>); –8.84 (SiMe<sub>2</sub>, c); –6.21 (SiMe<sub>2</sub>, b); –4.94 (SiMe<sub>2</sub>, a).

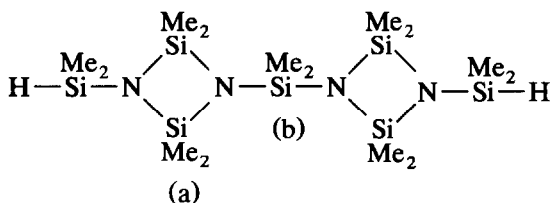
### 3.3. Verbindungen 9 und 12

0.015 mol (9) bzw. 0.03 mol (12) Difluordimethylsilan werden in 50 ml *n*-Hexan bei –60°C vorgelegt und eine Lösung von 0.015 mol der dilithiierten Verbindung 7 in 50 ml *n*-Hexan unter Rühren hinzugegeben. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur und einstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird das entstandene Lithiumfluorid entfernt.

### 3.4. Verbindungen 10 und 11

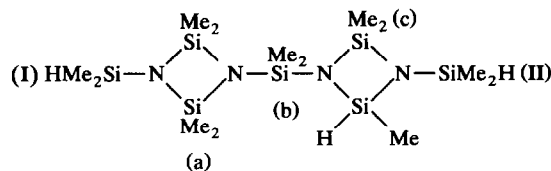
Zu 0.03 mol der in 100 ml *n*-Hexan vorgelegten dilithiierten Verbindung 7 werden bei Raumtemperatur 10 ml THF und bei –10°C 0.03 mol Dichlormethylsilan unter Rühren zugetropft. Nach elfstündigem Erhitzen unter Rückfluß werden die flüchtigen Produkte im Vakuum in einer Kühlfalle kondensiert und somit von entstandenem Lithiumchlorid abgetrennt. 9–12 werden destillativ gereinigt.

#### 3.4.1. Bis(2,2,4,4-tetramethyl-3-dimethylsilyl-cyclodisilazan-1-yl)-dimethylsilan (9)



C<sub>14</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> (465.1). Ausb. 2 g (29%), Sdp. 65°C/0.01 mbar. MS: 464 (2) [M<sup>+</sup>]; 479 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR: δ 0.04 (SiMe<sub>2</sub>, b, 6H); 0.11 (SiHMe<sub>2</sub>, 12H, d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.1 Hz); 0.30 (SiMe<sub>2</sub>, a, 24H); 4.46 (SiH, 2H, sept., <sup>3</sup>J(HH) = 3.1 Hz). <sup>13</sup>C-NMR: δ 0.79 (SiHC<sub>2</sub>); 3.65 (SiC<sub>2</sub>, b); 5.27 (SiC<sub>2</sub>, a). <sup>29</sup>Si-NMR: δ –20.59 (SiMe<sub>2</sub>, b); –19.70 (SiHMe<sub>2</sub>, d, sept., <sup>1</sup>J(SiH) = 191.1 Hz, <sup>2</sup>J(SiH) = 7.0 Hz); 4.14 (SiMe<sub>2</sub>, a).

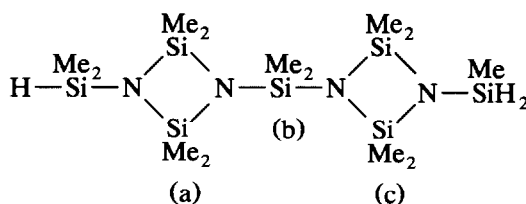
#### 3.4.2. (2,2,4-Trimethyl-3-dimethylsilyl-cyclodisilazan-1-yl)(2',2',4',4'-tetramethyl-3'-dimethylsilyl-cyclodisilazan-1'-yl)dimethylsilan (10)



C<sub>13</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> (451.1). Ausb. 3.7 g (27%), Sdp. 65°C/0.01 mbar. MS (FI-Messung): 450 (100) [M]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR: δ 0.03 (½ SiMe<sub>2</sub>, b, 3H); 0.03 (½ SiMe<sub>2</sub>, b, 3H); 0.09 (SiHMe<sub>2</sub>, I, 6H, d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.1 Hz); 0.11

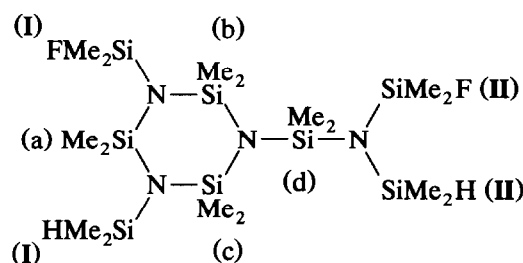
(SiHMe<sub>2</sub>, II, 6H, d, d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.1 Hz, <sup>5</sup>J(HH) = 0.5 Hz); 0.28 (SiMe<sub>2</sub>, a, 12H); 0.31 (SiMe<sub>2</sub>, c, 6H, d, <sup>5</sup>J(HH) = 0.3 Hz); 0.34 (SiMe, d, <sup>3</sup>J(HH) = 1.9 Hz); 4.44 (SiHMe<sub>2</sub>, I, 1H); 4.45 (SiHMe<sub>2</sub>, II, 1H); 5.27 (SiH, 1H, q, <sup>3</sup>J(HH) = 1.9 Hz). <sup>13</sup>C-NMR: δ 0.53 (½ SiHC<sub>2</sub>, II); 0.63 (½ SiHC<sub>2</sub>, II); 0.85 (SiHC<sub>2</sub>, I); 3.13 (½ SiC<sub>2</sub>, b); 3.68 (½ SiC<sub>2</sub>, b); 4.88 (SiHC); 5.22 (½ SiC<sub>2</sub>, a); 5.28 (½ SiC<sub>2</sub>, a); 5.60 (½ SiC<sub>2</sub>, c); 5.70 (½ SiC<sub>2</sub>, c). <sup>29</sup>Si-NMR: δ –20.49 (SiMe<sub>2</sub>, b); –19.64 (SiHMe<sub>2</sub>, I/II); –18.59 (SiHMe<sub>2</sub>, I/II); –11.75 (SiMe); 4.22 (SiMe<sub>2</sub>, a); 7.45 (SiMe<sub>2</sub>, c).

#### 3.4.3. (2,2,4,4-Tetramethyl-3-methylsilyl-cyclodisilazan-1-yl)(2',2',4',4'-tetramethyl-3'-dimethylsilyl-cyclodisilazan-1'-yl)dimethylsilan (11)



C<sub>13</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> (451.1). Ausb. 3.1 g (23%), Sdp. 63°C/0.01 mbar. MS (FI-Messung): 450 (100) [M<sup>+</sup>]. <sup>1</sup>H-NMR: δ 0.03 (SiMe<sub>2</sub>, b, 6H); 0.09 (SiHMe<sub>2</sub>, 6H, d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.1 Hz); 0.18 (SiH<sub>2</sub>Me, 3H, t, <sup>3</sup>J(HH) = 3.6 Hz); 0.28 (SiMe<sub>2</sub>, a/c, 12H); 0.29 (SiMe<sub>2</sub>, a/c, 12H); 4.36 (SiH<sub>2</sub>, 2H, q, <sup>3</sup>J(HH) = 3.6 Hz); 4.44 (SiH, 1H, sept., <sup>3</sup>J(HH) = 3.1 Hz). <sup>13</sup>C-NMR: δ 1.84 (SiH<sub>2</sub>C); 0.85 (SiHC<sub>2</sub>); 3.67 (SiC<sub>2</sub>, b); 4.88 (SiC<sub>2</sub>, c); 5.34 (SiC<sub>2</sub>, a). <sup>29</sup>Si-NMR: δ –38.92 (SiH<sub>2</sub>Me); –19.69 (SiMe<sub>2</sub>, b); –19.65 (SiHMe<sub>2</sub>); 4.16 (SiMe<sub>2</sub>, a); 5.19 (SiMe<sub>2</sub>, c).

#### 3.4.4. 1-[(Fluormethylsilyl)(dimethylsilyl)amino]dimethylsilyl-3-fluordimethylsilyl-5-dimethylsilyl-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan (12)



C<sub>16</sub>H<sub>50</sub>F<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>8</sub> (561.3). Ausb. 5.8 g (69%), Sdp. 121°C/0.01 mbar. MS: 560 (4) [M<sup>+</sup>]; 545 (92) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR: δ 0.26 (SiHMe<sub>2</sub>, I, 6H, d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.6 Hz); 0.28 (SiHMe<sub>2</sub>, II, 6H, d, d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.5 Hz, <sup>5</sup>J(HF) = 1.1 Hz); 0.30 (SiMe<sub>2</sub>F, I/II, 6H, d, <sup>3</sup>J(HF) = 7.6 Hz); 0.31 (SiMe<sub>2</sub>F, I/II, 6H, d, <sup>3</sup>J(HF) = 7.2 Hz); 0.34 (SiMe<sub>2</sub>, d, 6H, d, <sup>5</sup>J(HF) = 1.8 Hz); 0.35 (SiMe<sub>2</sub>, a, 6H, d, <sup>5</sup>J(HF) = 0.8 Hz); 0.40 (SiMe<sub>2</sub>, c, 6H); 0.43

(SiMe<sub>2</sub>, b, 6H, d, <sup>5</sup>J(HF) = 1.0 Hz); 4.56 (SiH, I, 1H, sept., <sup>3</sup>J(HH) = 3.6 Hz); 4.72 (SiH, II, 1H, sept., d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J(HF) = 1.7 Hz). <sup>13</sup>C-NMR: δ 1.32 (SiHC<sub>2</sub>, II, d, <sup>4</sup>J(CF) = 2.1 Hz); 1.79 (SiHC<sub>2</sub>, I, d, <sup>6</sup>J(CF) = 0.3 Hz); 2.92 (SiC<sub>2</sub>F, I/II, d, d, <sup>2</sup>J(CF) = 18.2 Hz, <sup>8</sup>J(CF) = 0.2 Hz); 3.38 (SiC<sub>2</sub>F, I/II, d, d, <sup>2</sup>J(CF) = 18.5 Hz, <sup>8</sup>J<sub>CF</sub> = 0.3 Hz); 6.41 (SiC<sub>2</sub>, d, d, <sup>4</sup>J(CF) = 3.6 Hz); 6.98 (SiC<sub>2</sub>, b, d, d, <sup>4</sup>J(CF) = 2.1 Hz, <sup>6</sup>J(CF) = 0.4 Hz); 7.04 (SiC<sub>2</sub>, c, d, <sup>6</sup>J(CF) = 0.4 Hz); 7.47 (SiC<sub>2</sub>, a, d, <sup>4</sup>J(CF) = 1.5 Hz). <sup>19</sup>F-NMR: δ 30.15 (SiMe<sub>2</sub>F, I/II, sept., <sup>3</sup>J(HF) = 7.0 Hz); 29.47 (SiMe<sub>2</sub>F, I/II, sept., <sup>3</sup>J(HF) = 7.0 Hz). <sup>29</sup>Si-NMR: δ -14.05 (SiHMe<sub>2</sub>, I, d, sept., <sup>1</sup>J(SiH) = 193.9 Hz, <sup>3</sup>J(SiH) = 6.9 Hz); -13.28 (SiHMe<sub>2</sub>, II, d, sept., d, <sup>1</sup>J(SiH) = 199.1 Hz, <sup>3</sup>J(SiH) = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J(SiF) = 4.6 Hz); -9.33 (SiMe<sub>2</sub>, a/b, d, <sup>3</sup>J(SiF) = 3.2 Hz); -7.45 (SiMe<sub>2</sub>, a/b, d, <sup>3</sup>J(SiF) = 4.2 Hz); -3.65 (SiMe<sub>2</sub>, c); -2.75 (SiMe<sub>2</sub>, d, d, <sup>3</sup>J(SiF) = 5.1 Hz); 7.92 (SiMe<sub>2</sub>F, I/II, d, <sup>1</sup>J(SiF) = 267.7 Hz); 8.95 (SiMe<sub>2</sub>F, I/II, d, <sup>1</sup>J(SiF) = 271.1 Hz).

## Dank

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

## Literatur

- 1 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 2261.
- 2 K. Dippel, E. Werner und U. Klingebiel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 64 (1992) 15.
- 3 K. Dippel und U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1817.
- 4 D. Seyferth und G. Wiseman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) C-132.
- 5 E. Werner, U. Klingebiel, F. Pauer, D. Stalke, R. Riedel und S. Schaible, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 596 (1991) 35.
- 6 K. Dippel, U. Klingebiel, L. Marcus und D. Schmidt-Bäse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 612 (1992) 130.
- 7 K. Dippel, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, F. Pauer und G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1093.
- 8 K. Dippel und U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.*, 45B (1990) 1147.