Substitution und Ringkopplung am Cyclotrisilazan-System

Substitution and Ring Coupling at the Cyclotrisilazane System

Detlev Enterling, Uwe Klingebiel und Anton Meller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Z. Naturforsch. **33b**, 527–532 (1978); eingegangen am 9. Januar/21. Februar 1978

Cyclotrisilazanes, Substitution, Fluorosilanes, Ring Coupling, Borazine

Fluorosilanes, chlorodiorganylborationes and chlorotrimethylstannane react with lithiated cyclotrisilazanes under LiF elimination and substitution. Mixed substituted compounds are obtained by the reaction of lithio-fluorosilyl-cyclotrisilazanes with other fluorosilanes. Ring coupling is achieved by the reaction of lithio-hexamethylcyclotrisilazane with 2-chloro-1,3,4,5,6-pentamethylborazine. The reaction of a fluoro(methylamino)silyl-substituted cyclotrisilazane with butyllithium leads to a system consisting of two hexamethylcyclotrisilazanes connected through a diazadisilacyclobutane ring.

Hexamethylcyclotrisilazan und Oktamethylcyclotetrasilazan bzw. deren Lithiumsalze werden durch kovalente Halogenide der Elemente der dritten bis sechsten Hauptgruppe (allerdings mit Ausnahme des Trimethylchlorsilans [1] und Phenylchlorborans [2]) unter Bildung acyclischer Elementstickstoffverbindungen gespalten [3–5]. In der Reaktion von 2.2.4.4.6.6-Hexamethylcyclotrisilazan mit Phenylchlorboran erhielten Nöth *et al.* Silaborazine [2].

Ringerweiterungen werden in der Reaktion von Cyclotrisilazanen mit Isocyanaten [6, 7] oder durch Zugabe katalytischer Mengen von NH_4Cl , AlCl_3 , TiCl_4 und SnCl_4 beobachtet [8]. Dimethyldichlorosilan reagiert mit lithiertem Hexamethylcyclotrisilazan unter Spaltung des Si–N–Ringgerüsts und Bildung von Cyclodisilazanen [9].

Kürzlich konnte gezeigt werden [10], daß die Umsetzung des lithiierten Hexamethylcyclotrisilazans mit Fluorsilanen unter LiF-Abspaltung zu thermisch stabilen Substitutionsverbindungen führt. Analog konnten wir die Verbindung 1–3 herstellen (Gl. (1) 1–3).

In der Folge schien es uns von Interesse, über die in Lösung beständigen Lithiumsalze [11] der fluorsilylsubstituierten Hexamethylcyclotrisilazane di- und trisubstituierte Verbindungen mit verschiedenen Liganden zu synthetisieren.

Di-lithio-hexamethyltrisilazan reagiert mit Fluorsilanen im Molverhältnis 1:2 unter Bildung von 1.3-Bis(fluorsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazanen (Gl. (2) 4, 5) [10, 11].

Bei diesem Verfahren ist es nur möglich, disubstituierte Verbindungen mit zwei gleichen Substituenten darzustellen.

Hexamethylcyclotrisilazane mit Fluordiorganyl-

Substituenten des Typs R-Si-F ($\text{R, R}' = \text{Alkyl, Aryl}$) reagieren mit Butyllithium bei Raumtemp. nicht unter LiF-Abspaltung und Substitution, sondern unter Butanabspaltung und Bildung von Lithiumsalzen, die in fortführender Reaktion mit Fluorsilanen die Darstellung gemischt substituierter Cyclotrisilazane ermöglichen (Gln. (3) und (4), 6–9).

In organischen Lösungsmitteln sind die Verbindungen 1–9 gut löslich. Mit abnehmender Substituentengröße und Zunahme der Zahl der Fluorliganden steigt die Hydrolyseempfindlichkeit.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Meller, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Lehrstuhl II, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen.

	R	R'	R''	R'''
7	CH ₃	CH ₃	F	C ₆ H ₅
8	CH ₃	s.C ₄ H ₉	F	C ₆ H ₅
9	CH ₃	s.C ₄ H ₉	n.C ₄ H ₉	C ₆ H ₅

Während mehrfunktionelle Halogenborane bzw. Halogenstannane ähnlich mehrfunktionellen Chlorsilanen mit lithiierten Cyclotrisilazanen unter Spaltung des Ringgerüsts reagieren [9], verläuft die Umsetzung des 1-Lithio-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazans mit monofunktionellen Chlorboranen oder mit Trimethylchlorstannan unter LiCl-Abspaltung und Substitution (Gln. (5) und (6), 10, 11).

Nach vorheriger Lithiierung mit Butyllithium ist aus 11 und Difluordimethylsilan das 1-Boryl-3-silylsubstituierte Cyclotrisilazan (12) erhältlich (Gl. (7)).

Die Verbindungen 10–12 sind hochsiedende farblose Flüssigkeiten.

Ringverknüpfungsreaktionen zwischen lithiierten Cyclotrisilazanen und fluorsilyl-substituierten Cyclotrisilazanen haben wir schon früher beschrieben [10, 11]. In der Umsetzung von 2-Chlor-1.3.4.5.6-pentamethylborazin mit lithiiertem Cyclotrisilazan gelang jetzt die Verknüpfung eines Si-N- und eines B-N-Heterocyclus (Gl. (8)).

Die leichte Bildung beständiger Lithiumsalze der fluorsilylsubstituierten Hexamethylcyclotrisilazane veranlaßte uns zur Reaktion von 1-(Fluor-methylmethylaminosilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan [12] mit Butyllithium. Diese Verbindung enthält zwei cyclische sowie einen acyclisch gebundenen aciden Aminwasserstoff, so daß sich in der Reaktion mit Butyllithium mehrere aktive Zentren anbieten. Es konnte jedoch nur ein Produkt, das unter Butan- und LiF-Abspaltung entsteht, isoliert werden (Gl. (9)). Als Reaktionsablauf wird eine

(2+2)Cycloaddition angenommen [13]. **14** ist ein thermisch stabiler, farblos-kristalliner Festkörper und wenig hydrolyseempfindlich.

Zur Strukturaufklärung der dargestellten Verbindungen wurden ^1H - und ^{19}F -NMR- sowie Massen- und IR-Spektren herangezogen. Molekulargewichte wurden massenspektroskopisch bestimmt. Die Elementaranalysen stützen die angegebenen Strukturen (Tab. I). Auf Grund der Lagekonstanz der IR-Absorptionen im Cyclotrisilazansystem [14] wird von einer Tabellierung der IR-Spektren abgesehen. Folgende Schwingungen konnten durch Vergleich [14, 15] mit bekannten Verbindungen zugeordnet werden: Im Bereich von *ca.* 3410 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})$; 2960 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$; 2900 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$; $1440, 1405\text{ cm}^{-1}$ $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$; 1260 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$; 1160 cm^{-1} $\gamma(\text{NH})$; 945 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-N-Si})$; 880 cm^{-1} $\nu(\text{Si-F})$; $850, 820\text{ cm}^{-1}$ $\rho(\text{C-H})$; 795 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-C})$; 680 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-C})$; 620 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-N-Si})$. Die für 1.3.5-Methylborazine kennzeichnende (B-N)-

Schwingung [15] ist in **13** bei 1395 cm^{-1} zu beobachten.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$ sowie J_{HF} sind in Tab. II enthalten. Für die Verbindung **1** wurde zusätzlich ein ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgenommen. In den ^1H -NMR-Spektren von **1**, **3**, **5**, **8** und **9** fallen die chemischen Verschiebungen der Protonen der s. Butylgruppen in Nachbarschaft zum elektropositiveren Silicium weitgehend zusammen. Die ^{19}F -NMR-Spektren der s. butylsubstituierten Verbindungen **1** und **5** zeigen eine Fluor-Fluor-Kopplung über das Siliciumatom. Das Auftreten von zwei Fluorverschiebungen in den ^{19}F -NMR-Spektren von **1**, **3**, **5**, **8** und **9** kann durch eine gehinderte Bindungsrotation als auch durch die Chiralitätszentren in diesen Verbindungen verursacht werden. Ohne Röntgenstrukturanalyse kann hier eine eindeutige Klärung nicht gegeben werden.

Tab. I. Elementaranalysen der Verbindungen 1–14.

Verbindung	Summenformel	Molgewicht ber.	C [%]		H [%]		N [%]	
			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{F}_2\text{N}_3\text{Si}_4$	341,7	35,15	35,26	8,56	8,53	12,30	12,37
2	$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{F}_2\text{N}_3\text{Si}_4$	341,7	35,15	35,45	8,56	8,60	12,30	12,37
3	$\text{C}_{11}\text{H}_{32}\text{FN}_3\text{Si}_4$	337,7	39,12	38,88	9,55	9,56	12,44	12,22
4	$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{F}_2\text{N}_3\text{Si}_5$	620,1	58,11	57,81	6,34	6,42	6,78	6,55
5	$\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{F}_4\text{N}_3\text{Si}_5$	463,9	36,25	36,61	8,04	7,71	9,06	8,92
6	$\text{C}_{13}\text{H}_{37}\text{F}_2\text{N}_3\text{Si}_5$	413,8	37,73	38,08	9,01	9,06	10,15	10,34
7	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{F}_4\text{N}_3\text{Si}_6$	514,0	37,39	37,04	6,86	6,92	8,18	7,88
8	$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{F}_4\text{N}_3\text{Si}_6$	556,0	41,03	41,09	7,43	7,49	7,56	7,34
9	$\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{F}_3\text{N}_3\text{Si}_6$	594,2	46,50	46,21	8,48	8,23	7,07	6,92
10	$\text{C}_9\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Si}_3\text{Sn}$	382,3	28,28	28,20	7,65	7,46	11,01	10,85
11	$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{BN}_3\text{Si}_3$	350,5	47,97	48,06	8,92	8,91	15,99	15,86
12	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BFN}_4\text{Si}_4$	426,7	45,04	45,10	8,51	8,47	13,13	12,92
13	$\text{C}_{11}\text{H}_{35}\text{B}_3\text{N}_6\text{Si}_3$	368,1	35,89	35,82	9,58	9,55	22,83	22,92
14	$\text{C}_{16}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{Si}_8$	581,3	33,06	32,96	9,02	8,99	19,28	19,09

Tab. II. Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$ und $\delta^{19}\text{F}$ und Kopplungskonstanten J_{HF} der dargestellten Verbindungen^a.

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	J_{HF} [Hz]
1^b	0,11	29,3/31,4	0,8 FSiNSiCH ₃
	0,24		
	0,85		
	0,9/1,1		
2	0,12	29,0	1,0 FSiNSiCH ₃ 1,2 FSiC(CH ₃) ₃
	0,28		
	0,86		
	1,17		
3	0,09	15,3/15,	1,2 FSiNSiCH ₃ 7,4 FSiCH ₃
	0,21		
	0,21		
	0,84		
	0,9/1,1		

Tab. II (Fortsetzung).

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	J_{HF} [Hz]
4	0,19 N[Si(CH ₃) ₂] ₂ 0,37 Si(CH ₃) ₂ 0,8 NH 7,6 C ₆ H ₅	34,8	0,8 FSiNSiCH ₃ 1,1 FSiNSiCH ₃
5 ^d	0,27 N[Si(CH ₃) ₂] ₂ 0,42 Si(CH ₃) ₂ 0,87 NH 0,9/1,1 s. C ₄ H ₉ ^c	30,3/33,0	1,0 FSiNSiCH ₃
6	0,20 Si(CH ₃) ₂ 0,24 Si(CH ₃) ₂ 0,28 Si(CH ₃) ₂ 0,29 Si(CH ₃) ₂ 0,34 Si(CH ₃) ₂ 0,9 NH 0,9/1,0 s. C ₄ H ₉ ^c	15,7 FSiCH ₃ s. C ₄ H ₉ 28,7 FSi(CH ₃) ₂	6,2 FSiCH ₃ 6,0 FSi(CH ₃) ₂
7	0,29 Si(CH ₃) ₂ 0,3/0,4 Si(CH ₃) ₂ ^c 7,6 C ₆ H ₅	30,4 FSi(CH ₃) ₂ 36,4 F ₂ SiC ₆ H ₅	7,8 FSiCH ₃
8	0,25/0,43 Si(CH ₃) ₂ ^c 0,9/1,1 s. C ₄ H ₉ ^c 7,6 C ₆ H ₅	18,1 } FSiCH ₃ s. C ₄ H ₉ 18,4 } 29,7 FSi(CH ₃) ₂ 36,9 F ₂ SiC ₆ H ₅	6,0 ± 0,3 FSiCH ₃
9	0,25/0,43 Si(CH ₃) ₂ ^c 0,8/1,5 n. C ₄ H ₉ ^c s. C ₄ H ₉ ^c 7,6 C ₆ H ₅	19,5 } FSiCH ₃ s. C ₄ H ₉ 20,9 } 28,8 FSi(CH ₃) ₂ 37,9 } FSiC ₆ H ₅ n. C ₄ H ₉ 39,5 }	6,0 ± 0,3 FSiCH ₃
10	0,05 Si(CH ₃) ₂ 0,1 N[Si(CH ₃) ₂] ₂ 0,29 Sn(CH ₃) ₃ 0,9 NH		
11	0,00 N[Si(CH ₃) ₂] ₂ 0,11 Si(CH ₃) ₂ 0,63 NH 2,80 NCH ₃ 7,4 C ₆ H ₅		
12	0,03 Si(CH ₃) ₂ 0,23 Si(CH ₃) ₂ 0,30 Si(CH ₃) ₂ 0,34 Si(CH ₃) ₂ 0,7 NH 2,80 NCH ₃ 3,02 NCH ₃ 7,3 C ₆ H ₅	27,5	6,8 FSiNSiCH ₃
13	0,02 N[Si(CH ₃) ₂] ₂ 0,03 Si(CH ₃) ₂ 0,10 BCH ₃ 0,57 NCH ₃ 0,60 NCH ₃		
14	0,04 Si(CH ₃) ₂ 0,11 N[Si(CH ₃) ₂] ₂ 0,17 SiCH ₃ 2,57 NCH ₃		

^a Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden als 30-proz. Lösung in CH₂Cl₂ (TMS und C₆F₆ interner Standard), die ²⁹Si-NMR-Spektren als 70-proz. Lösung in C₆F₆ vermessen (TMS interner Standard); ^b ¹⁹F-NMR: ²*J*_{FAFB} = 41,0 Hz; ²⁹Si-NMR: δ = -3,4 ppm [SiN₂], -4,0 ppm [Si₂N], ³*J*_{SIFA} ≈ ³*J*_{SIFB} = 2,4 Hz (± 0,2), -35,5 ppm [SiF₂, *J*_{SIFA} ≈ *J*_{SIFB} = 290 Hz (± 0,6)]; ^c überlagerte Multipletts; ^d ¹⁹F-NMR: ²*J*_{FAFB} = 41,0 Hz.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer, Modell 125; Massenspektren: CH5 Spektrometer der Firma Varian MAT (Peaks über $m/e=100$ mit mehr als 5%, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität); ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät; ^{29}Si -NMR-Spektrum: Bruker HX-8-Kernresonanzgerät.

Cyclotrisilazane (1–3)

Zur Lösung von 0,25 mol 1-Lithio-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan [9] in 500 ml Diethylether wird die äquimolare Menge der entsprechenden Fluorsilane zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird ca. 1 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und die entstandenen Verbindungen fraktioniert destilliert (1, 3) bzw. sublimiert (2).

1-(s. Butyl-difluorsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (1)

Ausb. 85%, Sdp. 71 °C/0,15 Torr; MS (rel. Int. %): m/e 341(1) $[\text{M}]^+$, 326(100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 273(79), 205(92), 189(20) und weitere Bruchstücke.

1-(t. Butyl-difluorsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (2)

Ausb. 80%, Sdp. 75 °C/0,1 Torr, Schmp. 57 °C; MS: m/e 341(1) $[\text{M}]^+$, 326(100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 307(14) $[\text{M}-\text{CH}_3, -\text{F}]^+$, 283(39) $[\text{M}-\text{H}, -\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 267(6), 254(7), 192(6) und weitere Bruchstücke.

1-(s. Butyl-fluormethylsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (3)

Ausb. 85%, Sdp. 87 °C/0,01 Torr; MS: m/e 337(3) $[\text{M}]^+$, 322(100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 280(18) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 267(37), 252(6) und weitere Bruchstücke.

Cyclotrisilazane (4 und 5)

Die Darstellung und Aufarbeitung der disubstituierten Verbindungen 4 und 5 erfolgte wie oben beschrieben. Es wurde 0,25 mol 1.3-Dilithio-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan [9] vorgelegt und die bimolare Menge der Fluorsilane zugetropft. 4 kristallisiert nach der Destillation aus.

1.3-Bis(fluordiphenylsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (4)

Ausb. 81%, Schmp. 153 °C; MS: m/e 619(1) $[\text{M}]^+$, 604(100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 527(5) $[\text{M}-\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 450(7) $[\text{M}-\text{CH}_3, -2\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 373(7) $[\text{M}-\text{CH}_3, -3\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 256(8) und weitere Bruchstücke.

1.3-Bis(s. butyl-difluorsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (5)

Ausb. 50%, Sdp. 115 °C/0,15 Torr; MS: m/e 463(2) $[\text{M}]^+$, 448(100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 406(9) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 392(10)

$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9, -\text{CH}_2]^+$, 350(6), 337(10) und weitere Bruchstücke.

Cyclotrisilazane (6–9)

0,1 mol des entsprechenden 1-(Fluorsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazans wird in 100 ml Hexan vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden langsam 71 ml einer 15-gew.proz. n. Butyllithiumlösung in Hexan zugetropft. In exothermer Reaktion bildet sich das Lithiumsalz, das als weißer, kristalliner Festkörper ausfällt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch ca. 1 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird durch Zugabe von Diethylether das Lithiumsalz gelöst und die Lösung mit 0,1 mol des entsprechenden Fluorsilans versetzt. In exothermer Reaktion entsteht unter LiF-Abspaltung 6. Die Darstellung und Aufarbeitung der trifluorsilyl-substituierten Cyclotrisilazane 7–9 erfolgt wie oben beschrieben. Die trisubstituierten Verbindungen sind hochviskose Öle, die mit organischen Lösungsmitteln nur begrenzt mischbar und wenig hydrolyseempfindlich sind.

1-(Fluordimethylsilyl)-3-(s. butyl-fluormethylsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (6)

Ausb. 90%, Sdp. 87 °C/0,01 Torr; MS: m/e 413(3) $[\text{M}]^+$, 398(100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 355(13) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 340(20) $[\text{M}-\text{CH}_3, -\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 325(5) $[\text{M}-2\text{CH}_3, -\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 264(8), 207(10) und weitere Bruchstücke.

1.3-Bis(fluordimethylsilyl)-5-(difluorphenylsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (7)

Ausb. 80%, Sdp. 108 °C/0,01 Torr; MS: m/e 513(1) $[\text{M}]^+$, 498(100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 483(4) $[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$, 406(20) $[\text{M}-2\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 356(29), 344(20), 235(35) und weitere Bruchstücke.

1-(Fluordimethylsilyl)-3-(s. butyl-fluormethylsilyl)-5-(difluorphenylsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (8)

Ausb. 70%, Sdp. 148 °C/0,01 Torr; MS: m/e 555(3) $[\text{M}]^+$, 540(100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 498(22) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 484(10), 406(23) $[\text{M}-\text{CH}_3, -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 398(7), 392(7), 344(16), 330(10), 314(6) und weitere Bruchstücke.

1-(Fluordimethylsilyl)-3-(s. butyl-fluormethylsilyl)-5-(n. butyl-fluorphenylsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (9)

Ausb. 30%, Sdp. 148 °C/0,01 Torr; MS: m/e 593(3) $[\text{M}]^+$, 578(20) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 536(100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 465(8), 406(10), 402(14), 388(13), 326(10), 310(7) und weitere Bruchstücke.

Cyclotrisilazan (10)

Zu 0,1 mol 1-Lithio-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan in 200 ml THF gelöst wird 0,1 mol $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in 100 ml THF gelöst zugetropft. Anschließend wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

2.2.4.4.6.6-Hexamethyl-1-(trimethylstannyl)cyclotrisilazan (10)

Ausb. 30%, Sdp. 110 °C/0,01 Torr; MS: m/e 383 (2) $[M]^+$, 368 (99) $[M-CH_3]^+$, 352 (5) $[M-CH_3, -CH_4]^+$, 322 (6) $[M-3 CH_3, -CH_4]^+$, 222 (6), 204 (100) $[M-CH_3, -Sn(CH_3)_3]^+$, 188 (80) $[M-CH_3, -Sn(CH_3)_3, -CH_4]^+$ und weitere Bruchstücke.

Cyclotrisilazane (11–13)

Zu 0,1 mol 1-Lithio-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan gelöst in 200 ml Diethylether wird 0,1 mol Chlordimethylaminophenylboran (11) [16] bzw. Pentamethyl-B-chlorborazin (13) [17] in 200 ml Ether zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt und das erhaltene Produkt wie oben beschrieben aufgearbeitet. Zur Darstellung von 12 wird 11 in 100 ml Hexan vorgelegt und mit der äquimolaren Menge einer 15-gew.-proz. n. Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Anschließend wird auf -10°C abgekühlt und $(CH_3)_2SiF_2$ eingeleitet. Nachdem sich das Reaktionsgemisch wieder auf Raumtemperatur erwärmt hat, erfolgte die Aufarbeitung wie oben beschrieben.

1-(Dimethylaminophenylboryl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (11)

Ausb. 90%, Sdp. 96 °C/0,01 Torr; MS: m/e 350 (10) $[M]^+$, 335 (100) $[M-CH_3]^+$, 318 (3) $[M-CH_3, -NH_3]^+$, 305 (6) $[M-3 CH_3]^+$, 291 (38) $[M-CH_3, -N(CH_3)_2]^+$, 272 (10) $[M-H, -C_6H_5]^+$, 248 (9) und weitere Bruchstücke.

1-(Dimethylaminophenylboryl)-3-(fluordimethylsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (12)

Ausb. 85%, Sdp. 108 °C/0,01 Torr; MS: m/e 426 (9) $[M]^+$, 411 (100) $[M-CH_3]^+$, 382 (5) $[M-N(CH_3)_2]^+$,

367 (27) $[M-CH_3, -N(CH_3)_2]^+$, 348 (8) $[M-CH_3, -N(CH_3)_2, -F]^+$, 334 (8) $[M-CH_3, -C_6H_5]^+$, 279 (20) $[M-CH_3, -C_6H_5BN(CH_3)_2]^+$, 264 (6) $[M-2 CH_3, -C_6H_5BN(CH_3)_2]^+$, 248 (8) $[M-2 CH_3, -C_6H_5BN(CH_3)_2, -CH_4]^+$ und weitere Bruchstücke.

1-(1.3.4.5.6-Pentamethylborazinyl-2)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (13)

Ausb. 60%, Sdp. 140 °C/0,01 Torr; MS: m/e 368 (5) $[M]^+$, 353 (100) $[M-CH_3]^+$, 338 (6) $[M-2 CH_3]^+$, 323 (10) $[M-3 CH_3]^+$ und weitere Bruchstücke.

1.3-Dimethyl-2.4-dimethyl-2.4-bis(2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan-1-yl)-1.3-diaza-2.4-disilacyclobutan (14)

Zu 0,1 mol 1-(Fluormethyl-methylaminosilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan gelöst in 50 ml n. Hexan wird langsam 0,1 mol einer 15-gew.-proz. n. Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Nachdem die exotherme Reaktion beendet ist, wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte 14 in farblosen Nadeln aus, wurde von der Lösung abgenutscht und durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Der erhaltene Festkörper ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Ausb. 40%, Schmp. 137 °C; MS: m/e 580 (6) $[M]^+$, 565 (49) $[M-CH_3]^+$, 548 (19) $[M-CH_3, -NH_3]^+$, 534 (100) $[M-2 CH_3, -CH_4]^+$, 519 (10) $[M-3 CH_3, -CH_4]^+$, 495 (9), 482 (15), 461 (14), 275 (12) und weitere Bruchstücke.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

- [1] W. Fink, Angew. Chem. **73**, 467 (1961).
- [2] H. Nöth, W. Tinhof und T. Taeger, Chem. Ber. **107**, 3113 (1974).
- [3] Monsanto Co. (Erf. W. Fink), DBP 1187615 (1965); C. A. **63**, 9986e (1965).
- [4] L. W. Breed, W. L. Budde und R. L. Elliot, J. Organomet. Chem. **6**, 676 (1966).
- [5] U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. Organomet. Chem. **7**, 203 (1967).
- [6] W. Fink, Chem. Ber. **97**, 1425 (1964).
- [7] W. Fink, Chem. Ber. **97**, 1433 (1964).
- [8] K. A. Andrianov, B. A. Ismailov, A. M. Kononov und G. V. Kotrelevi, J. Organomet. Chem. **3**, 129 (1965).
- [9] W. Fink, Angew. Chem. **78**, 803 (1966).
- [10] U. Klingebiel, D. Enterling und A. Meller, Chem. Ber. **110**, 1277 (1977).
- [11] U. Klingebiel, D. Enterling, L. Skoda und A. Meller, J. Organomet. Chem. **135**, 167 (1977).
- [12] U. Klingebiel, J. Deiselmann und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [13] U. Klingebiel und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 27 (1977).
- [14] H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **298**, 223 (1959).
- [15] A. Meller, Organomet. Chem. Rev. **2**, 1 (1967).
- [16] Gmelin, Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl. Erg.-Werk Bd. 22 „Borverbindungen Tl. 4“ S. 152.
- [17] R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, Inorg. Chem. **2**, 29 (1963).