Reaktionen am Cyclotrisilazan-System –

Synthese und Molekülstruktur eines

1.3.5.7-Tetraaza-2.4.6.8-tetrasilabicyclo[4.2.0]octans

Reactions of the Cyclotrisilazane System –

Synthesis and Molecular Structure of a 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[4,2,0]octane

William Clegg, Uwe Klingebiel*, George M. Sheldrick*, Lutz Skoda und Norbert Vater

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **35b**, 1503–1507 (1980); eingegangen am 29. Juli/22. August 1980

Cyclotrisilazanes, Ring Contraction, Bicyclic System, Crystal Structure

1,3-Dilithio-5-trimethylsilyl-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazane (**1**) reacts in a 1:2 molar ratio with difluorodimethyl- or trifluoromethylsilyl- substituted compound with lithiated N atoms. The reaction of the bis(fluorodimethylsilyl)-substituted compound with more of **1** produces ring contraction, to form a silyl-bridged tris(cyclodisilazane). In the reaction of the bis(difluoromethylsilyl)-substituted cyclotrisilazane with more of **1**, however, the title compound, a fused ring system, is formed. This compound has been characterised by crystal structure determination. The mechanism of its formation is discussed.

Ringverknüpfungen von Cyclotrisilazanringen sind sowohl über Stickstoff- als auch über Siliciumgruppen gezielt durchführbar [1, 2]. Unter Ausnutzung der basenkatalysierten Ringkontraktion fluorsilylsubstituierter 1-Lithio-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazane fanden wir kürzlich auch einen einfachen Syntheseweg für zweifach silylverknüpfte Cyclodisilazane [3]. Polycyclische Si–N-Verbindungen wurden bisher durch Erhitzen der Cyclotrisilazane unter Zugabe von KOH oder Katalysatoren, z.B. Ammoniumsalzen, erhalten [4, 5]. Ziel dieser Untersuchungen war, ausgehend von bis(fluorsilyl)-substituierten Cyclotrisilazanen in Reaktionen mit dilithiierten Cyclotrisilazanen tricyclische Silazansysteme darzustellen.

Ergebnisse und Diskussion

Natrium- oder Lithiumsalze der mono- und disilylsubstituierten 2.2.4.4.6.6-Hexamethylcyclotrisilazane neigen zur Isomerisierung unter Bildung viergliedriger Si–N-Ringe [3, 6–9]. Nach stufenweisem Aufbau trisilylierter Verbindungen treten daher Probleme bei der Auftrennung der Strukturisomeren auf. Derartige Ringverkleinerungen werden in Reaktionen dilithierter Cyclotrisilazane mit Fluorsilanen im Molverhältnis 1:2 nicht beobachtet [2, 8, 9] (Gl. (1)).

Die Bis(fluorsilyl)-substituierten Sechsringsysteme **2** und **3** sind thermisch stabil und zeigen keine Tendenz zur Isomerisierung. In erneuter Umsetzung von **2** und **3** mit **1** erwarteten wir daher die Bildung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. G. M. Sheldrick oder Priv.-Doz. Dr. U. Klingebiel.
0340-5087/80/1200-1503/\$ 01.00/0

tricyclischer Si-N-Verbindungen [4, 5] Gl. (2) und (3). Nach dem von uns vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wird jedoch in Gl. (2) ein zweifach dimethylsilyl-verknüpftes Cyclodisilazan erhalten, dessen Darstellung bereits in der Ringkontraktion des 1-Fluordimethylsilyl-3-trimethylsilyl-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan beschrieben ist [3].

Wird 1 die Bis(difluorsilyl)-substituierte Verbindung 3 zur Umsetzung angeboten, so erfolgt die Reaktion nur an einer Difluorsilylgruppe von 3 unter Bildung der Titelverbindung 5. Analog Gl. (2) wird 1 in Gl. (3) nach erfolgter Erstsitution zum Cyclodisilazan kontrahiert. Als Bildungsmecha-

nismus für den Bicyclus 5 wird die dem Schema (2) vergleichbare Gl. (3) vorgeschlagen. Zu diskutieren ist jedoch auch die 1.3-Methanidionenwanderung [10] von der Ring-dimethylsilylgruppe Si² zum reagierenden Silylsubstituenten.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: (TMS und C₆F₆ interne Standards, ca. 30-proz. Lösungen in CH₂Cl₂ oder C₆H₆) Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. ²⁹Si-NMR-Spektrum: (TMS intern, 50-proz. Lösung in CH₂Cl₂/C₆F₆) Bruker HX-8-Kernresonanzgerät. Massenspektren: CH5 Spektrometer der Firma Varian MAT.

Cyclotrisilazane (2 [9] und 3)

0,2 mol des 1-(Trimethylsilyl)-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazans werden bei Raumtemperatur mit der bimolaren Menge $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sowie, nach beendeter Butanabspaltung, mit 0,4 mol der entsprechenden Fluorsilane umgesetzt. Die Reinigung der entstandenen Verbindungen erfolgt durch Destillation über eine 30 cm Vigreuxkolonne.

1.3-Bis(difluormethylsilyl)-5-trimethylsilyl-2.2.4.4.6.6-hexamethylcyclotrisilazan (3)

Ausbeute 83 g (92%), Sdp. $91^\circ\text{C}/0,01\text{ Torr}$; MS (FJ-Messung): 451; $^1\text{H-NMR}$ (30-proz. Lösung in C_6H_6): $\delta = 0,12$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, [0,20 F_2SiCH_3 ; $J_{\text{HF}} = 5\text{ Hz}$], [0,40 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); $^5J_{\text{HF}} = 1,1\text{ Hz}$], [0,47 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$; $^5J_{\text{HF}} = 1,1\text{ Hz}$]; $^{19}\text{F-NMR}$ (30-proz. Lösung in CH_2Cl_2): $\delta = 43,22\text{ ppm}$; $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = [-32,8\text{ SiF}_2$; $J_{\text{SiF}} = 271,7\text{ Hz}$], $[-3,14\text{ (SiNSiF}_2)_2$; $^3J_{\text{SiF}} = 1,3\text{ Hz}$], $[-1,8\text{ Si(NSiF}_2)_2$], [1,3 ppm $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{F}_4\text{N}_3\text{Si}_6$ (451,9)

Ber. C 29,24 H 7,36,
Gef. C 29,43 H 7,51.

1-Difluormethylsilyl-2.2.4.4.6.8.8-heptamethyl-3-trimethylsilyl-7-dimethylsilyl-11.11.13.13-tetramethyl-12-trimethylsilyl-(10.12-diaza-11.13-disilacyclobutan)}-1.3.5.7-tetraaza-2.4.6.8-tetrasilabicyclo-4.2.0-octan (5)

Eine Vorlage von 0,1 mol 3 in 100 ml n -Hexan wird mit 0,1 mol 1 (frisch dargestellt) in 150 ml n -Hexan bei Raumtemperatur unter Rühren versetzt. Anschließend werden 50 ml THF zugefügt und die Reaktionsmischung 3 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Während der Destillation kristallisiert 5 aus und wird aus n -Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 62 g (89%), Sdp. $193^\circ\text{C}/0,01\text{ Torr}$, Schmp. 63°C ; MS (70 eV): m/e 702(1) [M^+], 687(100) [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$; $^{19}\text{F-NMR}$: (30-proz. Lösung in CH_2Cl_2) $\delta = [43,87\text{ ppm}$, $^2J_{\text{FA(B)FB(A)}} = 39\text{ Hz}]$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{F}_2\text{N}_6\text{Si}_{10}$ (703,6)

Ber. C 34,14 H 8,60,
Gef. C 34,43 H 8,92.

Tab. I. Verfeinerte Atomkoordinaten ($\times 10^4$).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Si(1)	2051 (2)	1651 (4)	1371 (2)
Si(2)	540 (2)	2374 (5)	819 (2)
Si(3)	— 266 (3)	4490 (6)	1481 (2)
Si(4)	1428 (3)	4591 (5)	1437 (2)
Si(5)	2676 (3)	3518 (6)	2229 (2)
Si(6)	2103 (3)	1191 (5)	419 (2)
Si(7)	3609 (3)	337 (5)	1078 (2)
Si(8)	4575 (2)	3157 (5)	967 (2)
Si(9)	5165 (2)	1399 (5)	1600 (2)
Si(10)	6276 (3)	3837 (6)	1287 (2)
N(1)	1440 (6)	1817(11)	833 (4)
N(2)	552 (6)	3847(12)	1261 (4)
N(3)	2073 (6)	3328(11)	1688 (4)
N(4)	2743 (6)	1121(11)	949 (4)
N(5)	4265 (6)	1615(10)	1280 (4)
N(6)	5432 (6)	2983(11)	1317 (4)
F(1)	3032 (5)	5086 (9)	2220 (4)
F(2)	3341 (5)	2350(11)	2194 (4)
C(1)	1799 (9)	258(17)	1864 (7)
C(21)	— 19(10)	846(17)	1050 (8)
C(22)	232 (9)	2860(18)	134 (6)
C(31)	— 1126(11)	3890(27)	1062 (9)
C(32)	— 334(11)	6488(16)	1406 (8)
C(33)	— 331(13)	3925(27)	2167 (8)
C(41)	1365(10)	5959(20)	1990 (8)
C(42)	1783(10)	5522(18)	870 (8)
C(5)	2283(11)	3290(26)	2868 (6)
C(61)	2334(10)	2390(22)	— 127 (6)
C(62)	1853 (9)	— 601(17)	107 (7)
C(71)	3593 (9)	— 1037(16)	1607 (7)
C(72)	3846(10)	— 528(20)	443 (7)
C(81)	4058 (9)	4827(15)	1110 (7)
C(82)	4588 (9)	2999(18)	243 (6)
C(91)	5684(10)	— 210(18)	1377 (9)
C(92)	5165 (9)	1406(18)	2322 (6)
C(01)	6665(10)	3511(23)	657 (8)
C(02)	6121(13)	5845(16)	1318(10)
C(03)	6899(10)	3338(25)	1844 (8)

Si(1)–N(1)	1,697(11)	Si(6)–N(1)	1,741(12)
Si(1)–N(3)	1,754(11)	Si(6)–N(4)	1,707(11)
Si(1)–N(4)	1,767(12)	Si(6)–C(61)	1,843(18)
Si(1)–C(1)	1,876(17)	Si(6)–C(62)	1,887(17)
Si(2)–N(1)	1,702(11)	Si(7)–N(4)	1,733(12)
Si(2)–N(2)	1,768(11)	Si(7)–N(5)	1,730(11)
Si(2)–C(21)	1,861(17)	Si(7)–C(71)	1,852(17)
Si(2)–C(22)	1,838(15)	Si(7)–C(72)	1,869(19)
Si(3)–N(2)	1,719(13)	Si(8)–N(5)	1,750(11)
Si(3)–C(31)	1,899(21)	Si(8)–N(6)	1,733(11)
Si(3)–C(32)	1,874(16)	Si(8)–C(81)	1,862(16)
Si(3)–C(33)	1,821(21)	Si(8)–C(82)	1,835(17)
Si(4)–N(2)	1,754(12)	Si(9)–N(5)	1,773(11)
Si(4)–N(3)	1,743(11)	Si(9)–N(6)	1,724(12)
Si(4)–C(41)	1,901(21)	Si(9)–C(91)	1,873(18)
Si(4)–C(42)	1,825(20)	Si(9)–C(92)	1,821(16)
Si(5)–N(3)	1,695(11)	Si(10)–N(6)	1,722(12)
Si(5)–F(1)	1,596(10)	Si(10)–C(101)	1,807(21)
Si(5)–F(2)	1,626(11)	Si(10)–C(102)	1,894(17)
Si(5)–C(5)	1,819(17)	Si(10)–C(103)	1,800(20)
N(1)–Si(1)–N(3)	106,1 (5)	N(4)–Si(7)–C(72)	106,0 (7)
N(1)–Si(1)–N(4)	89,3 (5)	N(5)–Si(7)–C(72)	111,0 (7)
N(3)–Si(1)–N(4)	122,0 (5)	C(71)–Si(7)–C(72)	109,7 (8)
N(1)–Si(1)–C(1)	114,9 (6)	N(5)–Si(8)–N(6)	89,7 (5)
N(3)–Si(1)–C(1)	108,2 (6)	N(5)–Si(8)–C(81)	114,8 (7)
N(4)–Si(1)–C(1)	114,9 (6)	N(6)–Si(8)–C(81)	114,8 (7)
N(1)–Si(2)–N(2)	104,7 (5)	N(5)–Si(8)–C(82)	114,3 (7)
N(1)–Si(2)–C(21)	107,3 (6)	N(6)–Si(8)–C(82)	115,3 (7)
N(2)–Si(2)–C(21)	112,3 (7)	C(81)–Si(8)–C(82)	107,5 (8)
N(1)–Si(2)–C(22)	108,6 (6)	N(5)–Si(9)–N(6)	89,2 (5)
N(2)–Si(2)–C(22)	113,1 (6)	N(5)–Si(9)–C(91)	114,4 (7)
C(21)–Si(2)–C(22)	110,4 (8)	N(6)–Si(9)–C(91)	113,7 (8)
N(2)–Si(3)–C(31)	113,7 (8)	N(5)–Si(9)–C(92)	113,0 (6)
N(2)–Si(3)–C(32)	111,4 (8)	N(6)–Si(9)–C(92)	115,6 (7)
C(31)–Si(3)–C(32)	101,0(10)	C(91)–Si(9)–C(92)	109,8 (9)
N(2)–Si(3)–C(33)	108,6 (9)	N(6)–Si(10)–C(101)	111,0 (8)
C(31)–Si(3)–C(33)	109,9(10)	N(6)–Si(10)–C(102)	108,8 (8)
C(32)–Si(3)–C(33)	112,1(10)	C(101)–Si(10)–C(102)	105,7(10)
N(2)–Si(4)–N(3)	113,1 (6)	N(6)–Si(10)–C(103)	110,6 (8)
N(2)–Si(4)–C(41)	110,6 (7)	C(101)–Si(10)–C(103)	112,6 (9)
N(3)–Si(4)–C(41)	104,9 (7)	C(102)–Si(10)–C(103)	107,9(10)
N(2)–Si(4)–C(42)	110,4 (7)	Si(1)–N(1)–Si(2)	127,5 (7)
N(3)–Si(4)–C(42)	110,2 (7)	Si(1)–N(1)–Si(6)	91,0 (5)
C(41)–Si(4)–C(42)	107,4 (8)	Si(2)–N(1)–Si(6)	141,5 (7)
N(3)–Si(5)–F(1)	108,7 (6)	Si(2)–N(2)–Si(3)	120,1 (7)
N(3)–Si(5)–F(2)	108,7 (6)	Si(2)–N(2)–Si(4)	116,0 (7)
F(1)–Si(5)–F(2)	108,3 (5)	Si(3)–N(2)–Si(4)	123,9 (7)
N(3)–Si(5)–C(5)	115,7 (7)	Si(1)–N(3)–Si(4)	116,2 (6)
F(1)–Si(5)–C(5)	107,5 (9)	Si(1)–N(3)–Si(5)	117,0 (6)
F(2)–Si(5)–C(5)	107,7 (8)	Si(4)–N(3)–Si(5)	126,7 (7)
N(1)–Si(6)–N(4)	89,8 (5)	Si(1)–N(4)–Si(6)	89,7 (5)
N(1)–Si(6)–C(61)	116,5 (7)	Si(1)–N(4)–Si(7)	131,9 (7)
N(4)–Si(6)–C(61)	115,7 (7)	Si(6)–N(4)–Si(7)	135,6 (7)
N(1)–Si(6)–C(62)	113,1 (7)	Si(7)–N(5)–Si(8)	131,6 (6)
N(4)–Si(6)–C(62)	114,9 (7)	Si(7)–N(5)–Si(9)	129,9 (6)
C(61)–Si(6)–C(62)	106,5 (8)	Si(8)–N(5)–Si(9)	89,3 (5)
N(4)–Si(7)–N(5)	110,7 (5)	Si(8)–N(6)–Si(9)	91,5 (5)
N(4)–Si(7)–C(71)	111,6 (7)	Si(8)–N(6)–Si(10)	133,9 (7)
N(5)–Si(7)–C(71)	107,9 (6)	Si(9)–N(6)–Si(10)	133,4 (7)

Tab. II. Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad).

Kristallstrukturanalyse von 5

Kristalle sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, mit $a = 18,201(4)$, $b = 9,317(2)$, $c = 25,249(5)$ Å, $\beta = 93,97(2)^\circ$, $Z = 4$. Intensitätsdaten sowie Gitterparameter wurden mit einem Stoe-Siemens AED-

Vierkreisdiffraktometer gemessen (MoK α , $\lambda = 0,71069$ Å) [11]. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 0,33$ mm $^{-1}$). 1970 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ wurden erhalten. Die Struktur wurde mit „direkten Methoden“ gelöst und bis

Abbildung. Molekülstruktur von **5** mit Torsionswinkeln des nichtplanaren Si_3N_3 -Ringes.

$R_1 = 0,094$, $R_2 = 0,086$ anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und die Methylgruppen als starre Atomgruppen verfeinert ($\text{C-H} = 0,96 \text{ \AA}$, $\text{H-C-H} = 109,5^\circ$).

Verfeinerte Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen zusammen-

gestellt. Tabellen von Strukturfaktoren, anisotropen Temperaturfaktoren und Wasserstoffatomparametern sind von den Autoren erhältlich.

Die zwei Si_2N_2 -Ringe sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen planar. Torsionswinkel des Si_3N_3 -Ringes (Abb. 1) sind mit denen eines schon untersuchten, ähnlich verknüpften Systems [8, 12] ganz gut vergleichbar und entsprechen ungefähr einer Wannenkonformation (Idealwerte $0, 60, -60, 0, 60, -60$ Grad).

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Rechnerprogramme wurden von W. C. und G. M. S. geschrieben.

- [1] U. Wannagat und V. Paul, *Monatsh. Chem.* **105**, 1233 (1974).
- [2] U. Klingebiel, D. Enterling und A. Meller, *Chem. Ber.* **110**, 1277 (1977); U. Klingebiel, J. Deiselmann und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 107 (1978).
- [3] W. Clegg, M. Hesse, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick und L. Skoda, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1499 (1980).
- [4] W. Fink, *Angew. Chem.* **78**, 803 (1966) und dort zitierte Lit.
- [5] K. A. Andrianov und G. V. Kotrelev, *J. Organomet. Chem.* **7**, 217 (1967).
- [6] L. W. Breed, *Inorg. Chem.* **7**, 1940 (1968); W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **52**, 2261 (1969).
- [7] L. Skoda, U. Klingebiel und A. Meller, *Chem. Ber.* **113**, 1444 (1980).
- [8] L. Skoda, U. Klingebiel und A. Meller, *Chem. Ber.* **113**, 2342 (1980).
- [9] L. Skoda, U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467**, 131 (1980).
- [10] U. Klingebiel und A. Meller, *Angew. Chem.* **88**, 307 (1976).
- [11] W. Clegg, *Acta Crystallogr. A*, im Druck.
- [12] W. Clegg, *Acta Crystallogr. B*, im Druck.