SiF-NH-Funktionelle Cyclodisilazane – Synthese und Reaktivität

SiF-NH-Functional Cyclodisilazane – Synthesis und Reactivity

Clemens Reiche, Uwe Klingebiel, and Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Uwe Klingebiel. Fax: +49 (0)551/39-3373.
E-mail: uklinge@gwdg.de

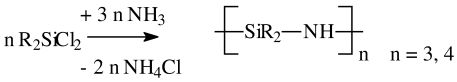
Z. Naturforsch. **58b,** 939 – 949 (2003); eingegangen am 30. Juni 2003

Dichlorosilanes with bulky substituents $R(Me_3C)SiCl_2$ react with liquid ammonia to give geminal silyldiamines [$R(Me_3C)Si(NH_2)_2$, **1**: R = CH_2Me, **2**: R = $CHMe_2$]. In the reaction of the monolithium derivatives of these compounds with halosilanes 1-amino-1.3-disilazanes are obtained [$(NH_2)(Me_3C)RSi$-NH-$SiR_1R_2R_3$; **3**: R = CMe_3, $R_1 = R_2 = R_3$ = Me; **4**: R = $R_1 = CMe_3$, $R_2 = R_3$ = Me; **5**: R = $R_1 = R_2 = CMe_3$, R_3 = H; **6**: R = $R_1 = CMe_3$, R_2 = Me, R_3 = F; **7**: R = $CHMe_2$, $R_1 = R_2 = R_3$ = Me]. If monolithiated diamines are treated with trifluorosilanes cyclisation occurs to give (NH-Si(CMe_3)2-NH-SiFR)cyclodisilazanes [R = $N(SiMe_3)(CMe_3)$ (**8**); R = $N(SiMe_2CMe_3)_2$ (**9**)]. 50% of the educts are recovered. The spirocyclic compound **10** is isolated from the reaction of the dilithiated 1-amino-1.3-disilazane **3** with $F_3SiN(SiMe_2CMe_3)_2$. NH-SiF-Functional cyclodisilazanes can be obtained in the reaction of the dilithium derivative of compound **4** with trifluorosilanes [($N(SiMe_2CMe_3)$-$Si(CMe_3)_2$-NH-SiFR), R = Ph (**11**); R = CMe_3 (**12**)]. The lithium derivative of **12** crystallises with TMEDA as adduct **13**. In the reaction of the lithiated compound **12** with Me_3SiCl, LiCl elimination and substitution of the N-atom is observed (**14**). The treatment of **13** with PhCHO leads to a 1.3-diaza-5-oxa-2.4-disila-cyclohexane (**15 a, b**). Starting from lithiated **12** the methoxy-substituted cyclodisiloxane **16** is accessible in the reaction with MeOH. As result of its reactivity towards Me_2SiF_2 the fluorosilyl-substituted cyclodisilazane **17** is obtained. Crystal structures of **9**-**11** and **13** have been determined.

Key words: Cyclodisilazanes, Spirocycle, Aldehyde-Insertion

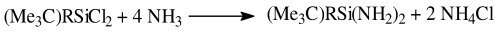
Einleitung

Der konventionelle Weg der Silazanbildung ist die Ammonolyse von Chlorsilanen. Die Verwendung von difunktionellen Chlorsilanen führt zu sechs- und achtgliedrigen Cyclosilazanen [1 – 3]. Mit zunehmender Größe der Substituenten bilden sich Cyclotrisilazane in größeren Ausbeuten. Die Bildung viergliedriger Ringe wird auf diesem Weg nicht erreicht:



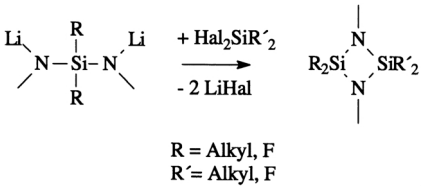
(1)

Werden voluminös substituierte Dichlorsilane, die beispielsweise durch eine *tert*-Butylgruppe substituiert sind, einer Ammonolyse unterzogen, werden geminale Diaminosilane erhalten (vgl. Gl. (2)). Eine NH_3-Kondensation zu Cyclosilazanen tritt nicht auf [4].



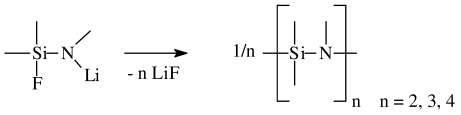
(2)

Zur Synthese der Cyclodisilazane werden Dilithiumderivate von Bis(silylamino)silanen mit Di-, Tri- oder Tetrahalogensilanen umgesetzt [5, 6]:



(3)

Ausgehend von Fluorsilylaminen sind über deren Lithiumderivate NH-funktionelle Cyclodisilazane darstellbar [7 – 9]:

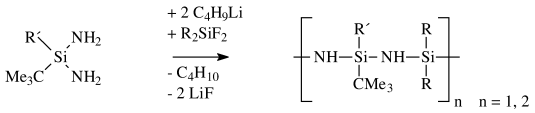


(4)

Der Oligomerisationsgrad wird hier durch die Größe des Substituenten beeinflusst.

0932–0776 / 03 / 1000–0939 $ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Der Aufbau von Cyclosilazanen ausgehend von durch *tert*-Butylgruppen stabilisierten geminalen Silyldiaminen erlaubt die gezielte Darstellung unsymmetrischer Cyclodi- und Cyclotetrasilazane [8, 10, 11]:



(5)

In dieser Arbeit berichten wir über die schrittweise Synthese, kristallographische Untersuchung und Reaktionen von NHSiF-funktionellen Cyclodisilazanen.

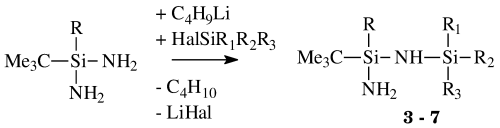
Ergebnisse und Diskussion

1. Ammonolyse von Dichlorsilanen

Analog zu Gl. (2) wurden die geminalen Diamine **1** und **2** (R = CH_2Me (**1**) bzw. $CHMe_2$ (**2**), als farblose Flüssigkeiten erhalten.

2. Darstellung von 1-Amino-1,3-disilazanen

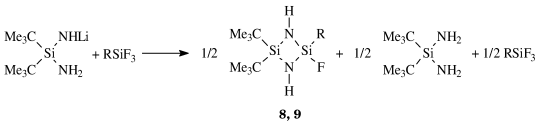
1-Amino-1,3-disilazane können durch Metallierung einer Aminofunktion geminaler Diamine und anschließende Umsetzung mit Halogensilanen gewonnen werden. Folgende Verbindungen wurden auf diesem Wege dargestellt:



(6)

	3	**4**	**5**	**6**	**7**
R	CMe_3	CMe_3	CMe_3	CMe_3	$CHMe_2$
R_1	Me	CMe_3	CMe_3	CMe_3	Me
R_2	Me	Me	CMe_3	Me	Me
R_3	Me	Me	H	F	Me

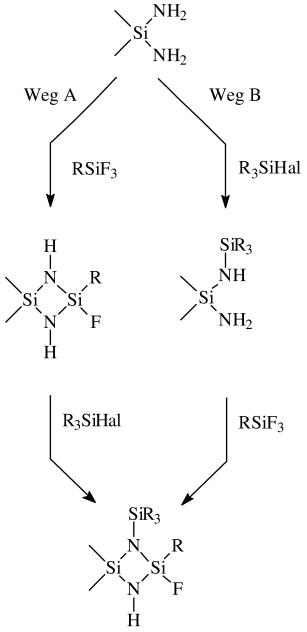
3 und **7** wurden mit Me_3SiCl erhalten, **4**, **5** und **6** mit Hilfe der Fluorsilane, da diese eine deutlich höhere Reaktivität als die analogen Chlorsilane haben.



(7)

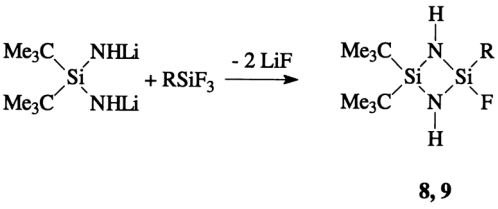
3. Synthese von SiF-NH-funktionellen Cyclodisilazanen

Die Tauglichkeit von acyclischen Halogensilylaminen als Iminosilan-Vorstufen ist bereits auf unterschiedlichen Wegen bestätigt worden [12 – 16]. Keine Erkenntnisse gibt es jedoch über SiF-NH-funktionelle Cyclosilazane. Für die Synthese einer derartigen Substanzklasse aus geminalen Diaminen werden zwei unterschiedliche Wege vorgestellt:



Schema 1.

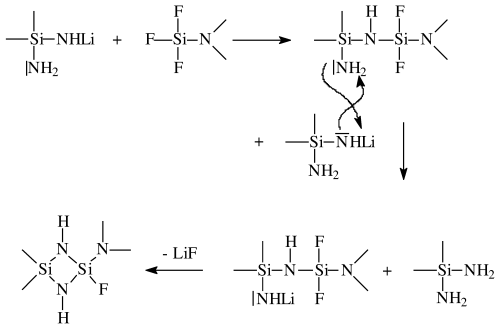
Um über ein 1-Amino-1,3-disilazan sukzessiv ein Cyclodisilazan herzustellen, wurde das Diamino-di-*tert*-butylsilan monolithiiert (Weg A) und anschließend mit Trifluorsilanen umgesetzt. Wider Erwarten konnten jedoch nicht 1-Amino-3,3-difluor-1,3-disilazane isoliert werden. Stattdessen verlief die Reaktion bis zur Bildung eines Cyclodisilazans weiter. Neben den Produkten wurden dementsprechend bei der Aufarbeitung 50 % des Diamins sowie des entsprechenden Fluorsilans zurückgewonnen. Dies geschieht nicht bei der Reaktion der analogen Dilithiumderivate (vgl. Gl. (8) und (9)).



(8)

	8	**9**
R	$N(SiMe_3)(CMe_3)$	$N(SiMe_2CMe_3)_2$

Das Substituenten-Muster der verwendeten Fluorsilane macht die Reaktionen verständlich. Nach Bildung der offenkettigen Silazane erfolgt eine Lithiierung der noch vorhandenen NH_2-Gruppe mit noch nicht abreagiertem Lithiumsalz, gefolgt von einer intramolekularen Cyclisierung.



Schema 2.

Wird das Diamin dilithiiert und mit Trifluorsilanen umgesetzt, so werden die Verbindungen **8** und **9** erhalten. Aufgrund der großen Substituenten sind Reaktionen zu Cyclotetrasilazanen nicht beobachtet worden.

Kristallstruktur von **9**

Verbindung **9** kristallisiert aus *n*-Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Moleküls. In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

Die Atome Si(1), Si(2), N(1) und N(2) bilden gemeinsam einen nahezu planaren viergliedrigen Ring. Die Abweichung aus der berechneten Ringebene beträgt maximal ± 3 pm.

Die Ringinnenwinkel an den Siliciumatomen sind beide etwas kleiner als 90°. Am Si(1)-Atom beträgt er 85.2°, am Si(2)-Atom wurde er mit 87.2° gemessen. Der kleinere Winkel am Si(1)-Atom ist mit der sterischen Wirksamkeit der beiden dort gebundenen *tert*-Butylgruppen zu begründen. Sie drücken die Ringbindungen stärker zusammen als die Aminofunktion am gegenüberliegenden Si(2)-Atom. Die Ringinnenwinkel der Stickstoffatome sind erwartungsgemäß in beiden Fällen aufgeweitet. Sie sind 93.8° (N(1)) und 93.6° (N(2)) groß. Durch die Bindungsverhältnisse ergibt sich ein transannularer Si-Si-Abstand von 251.2 pm.

Im Folgenden werden Untersuchungen zum Weg B entsprechend Schema 1 vorgestellt. Dabei wird zwischen schwach und stark sterisch wirkenden Silazanbausteinen unterschieden:

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **9**.

Si(1)-N(2)	173.6(3)	Si(1)-N(1)	173.8(3)
Si(1)-C(11)	189.2(4)	Si(1)-C(15)	189.5(3)
Si(1)-Si(2)	251.2(2)	Si(2)-F(1)	159.6(2)
Si(2)-N(1)	170.2(3)	Si(2)-N(2)	171.0(3)
Si(2)-N(3)	172.0(3)	Si(3)-N(3)	176.8(3)
N(2)-Si(1)-N(1)	85.21(13)	N(2)-Si(1)-C(11)	111.47(15)
N(1)-Si(1)-C(11)	114.28(14)	N(2)-Si(1)-C(15)	114.95(14)
N(1)-Si(1)-C(15)	111.57(14)	C(11)-Si(1)-C(15)	115.70(15)
N(2)-Si(1)-Si(2)	42.81(9)	N(1)-Si(1)-Si(2)	42.54(9)
C(11)-Si(1)-Si(2)	119.13(12)	C(15)-Si(1)-Si(2)	125.17(12)
F(1)-Si(2)-N(1)	112.14(13)	F(1)-Si(2)-N(2)	110.86(13)
N(1)-Si(2)-N(2)	87.15(13)	F(1)-Si(2)-N(3)	105.46(12)
N(1)-Si(2)-N(3)	119.28(14)	N(2)-Si(2)-N(3)	121.35(13)
F(1)-Si(2)-Si(1)	117.54(9)	N(1)-Si(2)-Si(1)	43.67(9)
N(2)-Si(2)-Si(1)	43.63(9)	N(3)-Si(2)-Si(1)	137.00(10)
Si(2)-N(1)-Si(1)	93.79(13)	Si(2)-N(2)-Si(1)	93.56(13)
Si(2)-N(3)-Si(4)	115.18(15)	Si(2)-N(3)-Si(3)	119.71(14)
Si(4)-N(3)-Si(3)	124.63(14)	N(1)-Si(3)-N(2)	87.49(10)

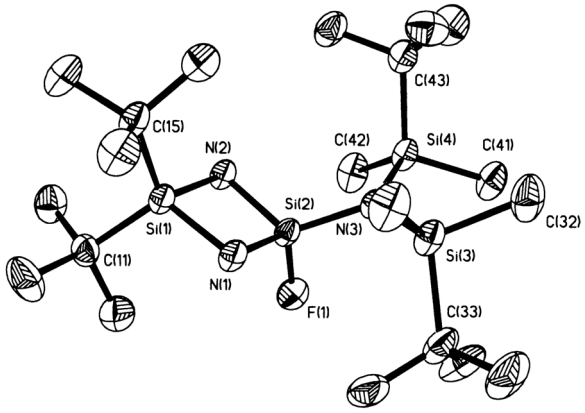
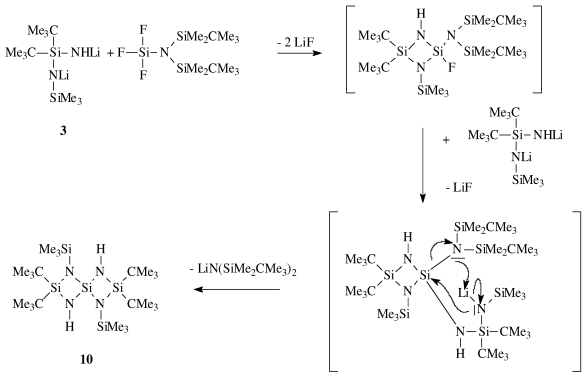


Abb. 1. Kristallstruktur der Verbindung **9**.



Schema 3.

Das Disilazan **3** wurde zunächst mit *n*-Butyllithium zweifach metalliert und anschließend mit einem Trifluorsilan versetzt. Ziel war dabei eine Cyclisierung

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **10**.

Si(1)-Si(3)	251.24(9)	Si(1)-N(1)	176.0(2)
N(1)-Si(3)	174.80(19)	Si(1)-C(11)	191.4(3)
N(2)-Si(3)	170.9(2)	N(1)-Si(2)	172.8(2)
Si(3)-Si(1A)	251.24(9)	N(2)-Si(1A)	172.8(2)
Si(3)-N(1A)	174.80(19)		
N(1)-Si(1)-C(15)	115.23(13)	C(15)-Si(1)-C(11)	114.51(13)
N(1)-Si(1)-C(11)	114.36(12)	N(1)-Si(1)-Si(3)	44.07(6)
C(15)-Si(1)-Si(3)	128.17(9)	C(11)-Si(1)-Si(3)	117.07(9)
Si(2)-N(1)-Si(3)	130.49(11)	Si(2)-N(1)-Si(1)	136.62(11)
Si(3)-N(1)-Si(1)	91.48(9)	N(1)-Si(2)-C(22)	110.51(14)
Si(3)-N(2)-Si(1A)	93.94(11)	C(22)-Si(2)-C(21)	105.4(2)
N(2)-Si(3)-N(1A)	87.49(10)	C(22)-Si(2)-C(23)	109.16(18)
N(2)-Si(3)-N(2A)	123.78(16)	N(2)-Si(3)-N(1)	117.40(10)
N(2)-Si(3)-Si(1A)	43.32(7)	N(1A)-Si(3)-N(1)	127.56(14)
N(1A)-Si(3)-Si(1A)	44.45(6)	N(2A)-Si(3)-Si(1A)	130.84(8)
N(2)-Si(3)-Si(1)	130.84(8)	N(1)-Si(3)-Si(1A)	141.52(7)
N(1A)-Si(3)-Si(1)	141.52(7)	N(1)-Si(3)-Si(1)	44.45(6)
Si(1A)-Si(3)-Si(1)	171.04(5)		

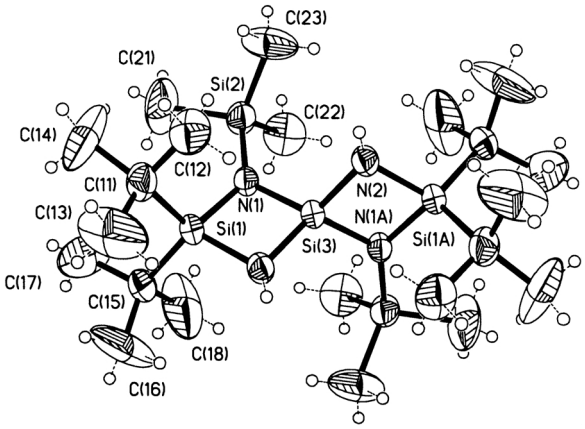


Abb. 2. Kristallstruktur der Verbindung **10**.

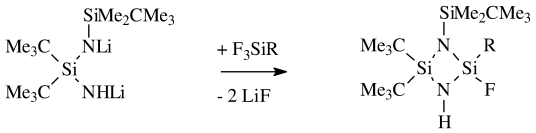
unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Lithiumfluorid (vgl. Schema 3).

Wider Erwarten wurde der Spirocyclus **10** erhalten. Das zunächst gebildete Cyclodisilazan reagiert mit noch nicht abreagiertem Dilithiumsalz unter Abspaltung von Lithium-bis(silyl)-amid und LiF.

Kristallstruktur von **10**

Der Spirocyclus **10** kristallisiert aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Struktur wird in Abb. 2 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 aufgeführt.

Die Kristallstruktur zeigt das zentrale Si(3)-Atom, über das zwei planare Cyclosilazaneinheiten zum Spirocyclus miteinander verbunden sind. Die einzelnen Ringeinheiten sind in ihrer räumlichen Struktur gleich gebaut. Die Ringebenen sind jedoch um 83.4° gegeneinander verdreht. Anhand einer Ringeinheit sollen daher beispielhaft die Bindungsverhältnisse diskutiert werden. Am N(1)-Atom beträgt die Winkelsumme 358.6°. Das Stickstoffatom ist damit nahezu planar konfiguriert. Die exocyclische N(1)-Si(2)-Bindung ist mit 172.8 pm deutlich kürzer als die endocyclischen N(1)-Si(1)- und N(1)-Si(3)-Bindungen mit 176.0 bzw. 174.8 pm. Der transannulare Si(1)-Si(3)-Abstand ist 251.2 pm lang und damit mit dem der Verbindung **9** nahezu identisch (251.2 pm).



(9)

11, 12

	11	**12**
R	Ph	CMe_3

Wird Verbindung **4** zweifach lithiiert und mit einem Trifluorsilan umgesetzt, so können SiF-NH-funktionelle Cyclodisilazane gewonnen werden. Da das Monolithiumderivat analog zu Schema 2 ebenfalls zum Ringschluss führt, ist der Weg über das Dilithiumderivat sinnvoller. Die Ausbildung spirocyclischer Verbindungen wurde hier nicht beobachtet.

Kristallstruktur der Verbindung **11**

Die Substanz kristallisiert aus gesättigter Diethylether-Lösung in der triklinen Raumgruppe $P\,1$. Abb. 3 gibt die Struktur im Kristall wieder. Tabelle 3 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder.

Die Bindungsverhältnisse im planaren $(SiN)_2$-Ring sind denen der Verbindung **9** sehr ähnlich. Der Ringinnenwinkel am fluorsubstituierten Si(1)-Atom ist mit 89.7° gut 2° stärker aufgeweitet als am vergleichbar fluorsubstituierten Si-Atom der Verbindung **9**. Gleiches gilt für den Winkel am Si(2)-Atom. Dennoch bleiben die Ringinnenwinkel an den Si-Atomen kleiner als 90° und die der Stickstoffatome N(1) sowie N(2) mit 93.0° bzw. 90.4° etwas größer. Der viergliedrige Ring hat mit einer Abweichung von maximal ±2 pm aus der berechneten Ringebene eine nahezu quadratisch planare Struktur. Der transannulare Si-Si-Abstand ist mit 247.6 pm *ca.* 3.6 pm kürzer als der der Verbindung **9**. Mit einer Winkelsumme von 358.7° ist das N(2)-

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **11**.

Si(1)-F(1)	160.31(15)	Si(1)-N(1)	168.5(2)
Si(1)-N(2)	172.15(19)	Si(1)-C(11)	184.6(2)
Si(1)-Si(2)	247.62(10)	Si(2)-N(1)	172.84(19)
Si(2)-N(2)	176.9(2)	Si(3)-N(2)	173.1(2)
F(1)-Si(1)-N(2)	111.78(8)	F(1)-Si(1)-N(1)	114.02(9)
F(1)-Si(1)-C(11)	103.53(9)	N(1)-Si(1)-N(2)	89.73(9)
N(2)-Si(1)-C(11)	120.88(10)	N(1)-Si(1)-C(11)	117.16(11)
N(1)-Si(1)-Si(2)	44.19(7)	F(1)-Si(1)-Si(2)	121.44(6)
C(11)-Si(1)-Si(2)	134.99(8)	N(2)-Si(1)-Si(2)	45.60(7)
N(1)-Si(2)-C(25)	110.91(11)	N(1)-Si(2)-N(2)	86.80(9)
N(1)-Si(2)-C(21)	110.35(10)	N(2)-Si(2)-C(25)	114.60(10)
C(25)-Si(2)-C(21)	114.85(11)	N(2)-Si(2)-C(21)	115.85(11)
N(2)-Si(2)-Si(1)	44.04(6)	N(1)-Si(2)-Si(1)	42.81(7)
C(21)-Si(2)-Si(1)	124.37(9)	C(25)-Si(2)-Si(1)	120.33(8)
Si(1)-N(2)-Si(3)	131.38(11)	Si(1)-N(1)-Si(2)	93.00(10)
Si(3)-N(2)-Si(2)	136.97(12)	Si(1)-N(2)-Si(2)	90.36(9)

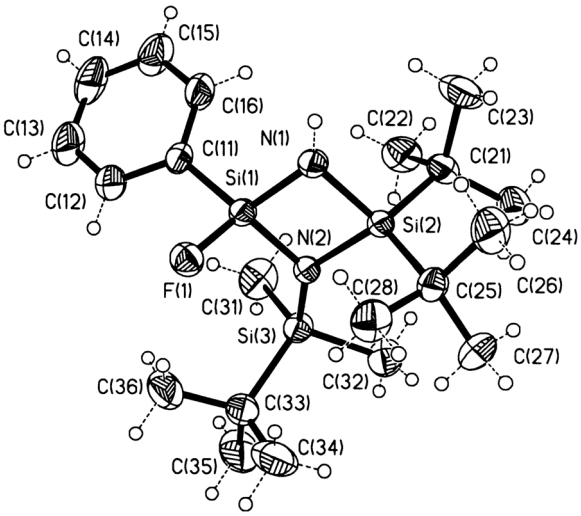


Abb. 3. Kristallstruktur der Verbindung **11**.

Stickstoffatom nur leicht pyramidal umgeben.

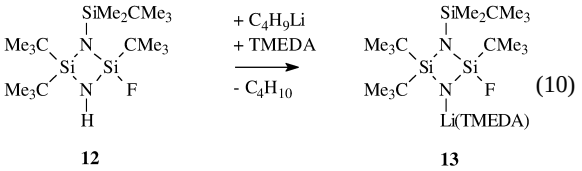
4. Reaktionen von cyclischen Fluorsilylaminen

Lithiumderivat des 2,2,4-Tri-tert-butyl-4-fluor-3-(tert-butyl-dimethylsilyl)-cyclodisilazans **12**

Verbindung **12** wurde monolithiiert, mit TMEDA versetzt und das resultierende **13** NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Kristallstruktur der Verbindung **13**

Verbindung **13** kristallisiert aus *n*-Hexan / TMEDA in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Abb. 4 zeigt die Struktur im Kristall. Tab. 4 beinhaltet ausgewählte Bindungslängen und -winkel.



(10)

Es ist in der Struktur zu erkennen, dass das Lithiumatom auch bei Zugabe von TMEDA an dem N(1)-Atom gebunden bleibt. Durch die Koordination an die basischen Stickstoffatome des TMEDA ist das Lithiumatom koordinativ abgesättigt, so dass keine

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **13**.

Si(1)-N(1)	170.9(4)	Si(1)-N(2)	179.4(4)
Si(1)-Si(2)	238.9(3)	Si(1)-C(15)	192.6(4)
N(1)-Si(2)	167.0(4)	F(1)-Si(2)	162.0(3)
Li(1)-N(3)	207.5(7)	N(1)-Li(1)	184.2(7)
Li(1)-Si(2)	316.5(7)	Li(1)-N(4)	207.8(6)
Si(2)-N(2)	175.9(4)	N(2)-Si(3)	171.8(3)
N(1)-Si(1)-C(11)	110.63(17)	N(1)-Si(1)-N(2)	91.41(14)
N(1)-Si(1)-C(15)	112.89(16)	N(2)-Si(1)-C(11)	113.56(15)
C(11)-Si(1)-C(15)	112.90(19)	N(2)-Si(1)-C(15)	113.67(19)
N(2)-Si(1)-Si(2)	47.14(12)	N(1)-Si(1)-Si(2)	44.35(10)
C(15)-Si(1)-Si(2)	126.59(15)	C(11)-Si(1)-Si(2)	120.37(14)
Si(2)-N(1)-Li(1)	128.6(2)	Si(2)-N(1)-Si(1)	89.98(15)
N(1)-Li(1)-N(3)	135.9(3)	Si(1)-N(1)-Li(1)	135.2(2)
N(3)-Li(1)-N(4)	87.5(3)	N(1)-Li(1)-N(4)	136.3(3)
N(3)-Li(1)-Si(2)	114.8(2)	N(1)-Li(1)-Si(2)	24.36(12)
F(1)-Si(2)-N(1)	114.03(17)	N(4)-Li(1)-Si(2)	149.6(3)
N(1)-Si(2)-N(2)	93.96(14)	F(1)-Si(2)-N(2)	109.81(12)
N(1)-Si(2)-C(21)	117.12(15)	F(1)-Si(2)-C(21)	99.74(18)
F(1)-Si(2)-Si(1)	120.98(13)	N(2)-Si(2)-C(21)	122.93(17)
N(2)-Si(2)-Si(1)	48.38(10)	N(1)-Si(2)-Si(1)	45.67(12)
F(1)-Si(2)-Li(1)	93.83(17)	C(21)-Si(2)-Si(1)	139.18(13)
N(2)-Si(2)-Li(1)	118.90(15)	N(1)-Si(2)-Li(1)	27.06(16)
Si(1)-Si(2)-Li(1)	70.91(15)	C(21)-Si(2)-Li(1)	106.04(18)
Si(3)-N(2)-Si(1)	138.01(18)	Si(3)-N(2)-Si(2)	137.28(16)
Si(2)-N(2)-Si(1)	84.49(14)		

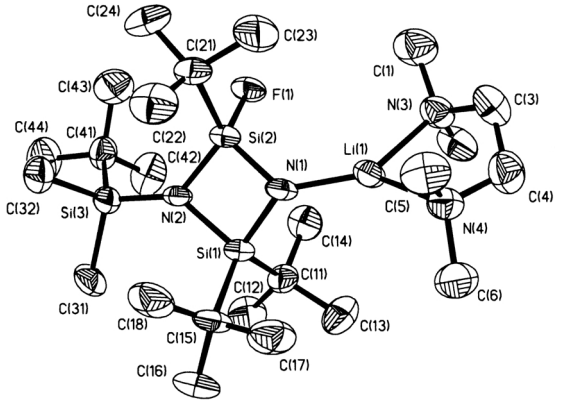


Abb. 4. Kristallstruktur der Verbindung **13**.

Tab. 5. Nichtbindende Si-Si-Abstände [pm].

Verbindung	Si-Si-Abstand [pm]
$[H_2Si\text{-}C(CMe_3)_2]_2$ [16]	270.3
$[H_2Si\text{-}CH_2]_2$ [17]	259.2
$[Cl_2Si\text{-}NCMe_3]_2$ [18]	245.0
$[F_2Si\text{-}NCMe_3]_2$ [18]	241.3
$[Mes_2Si\text{-}O]_2$ [19]	239.0
13	238.9
$[F_2Si\text{-}NSiMe_2(CMe_3)_2]_2$ [5]	237.8
$[Li\text{-}N\text{-}Si(CMe_3)_2\text{-}O\text{-}SiF(C_6H_2(CMe_3)_3)]_2$ [20]	237.2

weitere Oligomerisation – wie oft in nicht koordinierenden Lösungsmitteln beobachtet – eintritt [17]. Das Lithiumatom bildet über die Koordination zu den TMEDA-Stickstoffatomen einen Fünfring, der gegenüber dem zentralen $(SiN)_2$-Vierring um 50° verdreht ist. Der fünf- und viergliedrige Ring sind über eine Li-N-Bindung miteinander verbunden, die eine Länge von 184.2 pm hat. Die Cyclosilazaneinheit liegt in dieser Struktur nicht exakt in einer Ebene. Die Si-Atome liegen oberhalb einer berechneten Ringebene, während die Stickstoffatome unterhalb dieser liegen. Die Abweichung von der kalkulierten Ringebene beträgt maximal 2 pm. Der transannulare Si-Si-Abstand ist mit 238.9 pm erstaunlich kurz. Eine mittlere kovalente Si-Si-Einfachbindung hat im Vergleich dazu einen Abstand von 235 pm.

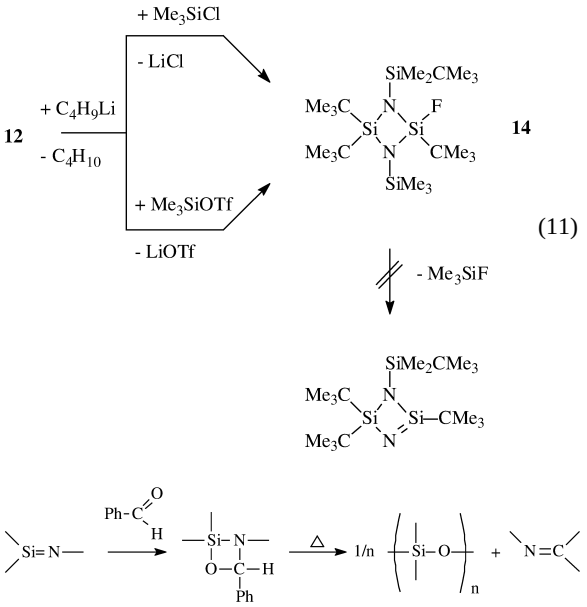
Die Winkelsummen der Stickstoffatome im Vierring betragen für das N(1)-Atom 353.8° und für das N(2)-Atom 359.8°. Das Li-koordinierte Stickstoffatom hat demnach eine pyramidale Umgebung, während das gegenüberliegende Stickstoffatom planar koordiniert ist.

4.1. Versuche zur Darstellung eines cyclischen Iminosilans

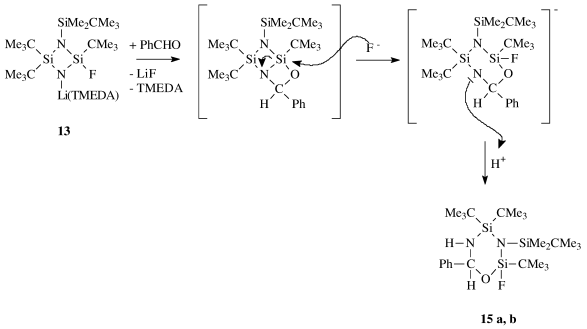
Zur Darstellung ungesättigter SiN-Verbindungen haben bereits unterschiedliche Reaktionswege zum Erfolg geführt [12–16]. Zunächst sollte der Versuch unternommen werden, eine intramolekulare Lithiumchloridabspaltung mittels vorhergehendem Fluor-Chlor-Austausch zu erreichen. Hierzu wurde das Lithiumderivat der Verbindung **12** mit der äquimolaren Menge Trimethylchlorsilan umgesetzt. Man erhält die Verbindung **14**, als Substitutionsprodukt. Wählt man die Umsetzung mit Me_3SiOTf, so wird ebenfalls die Substanz **14** erhalten (vgl. Gl. (11)).

4.2. Umsetzung des Lithiumderivates **13** *mit Benzaldehyd*

Werden acyclische Iminosilane mit Benzaldehyd zur Reaktion gebracht, so bilden sich viergliedrige Ringe [21]. Werden diese (SiNCO)-Ringe thermisch gespalten, so entstehen Carboimine sowie Cyclosilazane. Gleiches Reaktionsverhalten wurde auch beim Einsatz von Lithiumfluorsilylamiden unter LiF-Abspaltung beobachtet [21].



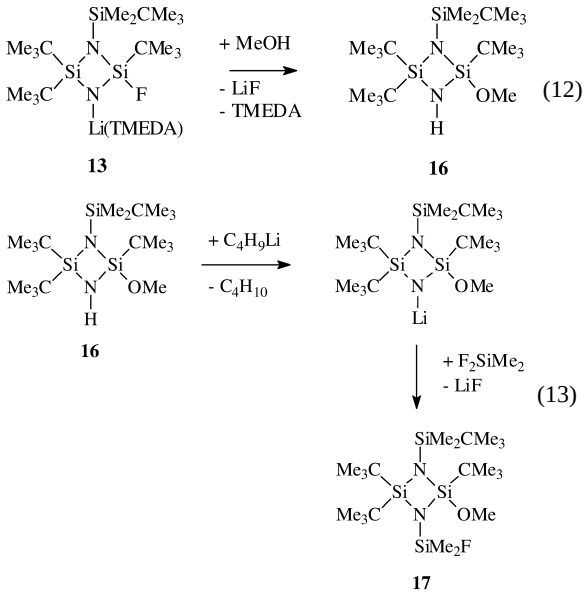
Schema 4.



Schema 5.

Bei der Umsetzung von **13** mit Benzaldehyd bildet sich ein sechsgliedriger Ring, der im Gemisch aus cis- und trans-Konformation (**15 a, b**) vorliegt. In Schema 5 ist ein Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus wiedergegeben.

Zunächst entsteht in einer [2+2]-Cycloaddition eine (SiNCO)-Einheit, die thermisch mit LiF reagiert. Dadurch bildet sich ein sechsgliedriger Ring. Abgesättigt wird das amidische Stickstoffatom durch die Anlagerung eines Protons. Der Reaktionsmechanismus muss nicht notwendigerweise über eine Abspaltung und



Wiederanlagerung von Fluoridionen verlaufen. Denkbar ist auch die intermediäre Bildung eines Alkoxids aus Benzaldehyd, das nucleophil am Si-Atom angreift. Im ^{13}C- und ^{19}F-NMR-Spektrum stellt man fest, dass von Verbindung **15 a, b** sowohl die cis- als auch trans-Konformeren vorhanden sind.

Umsetzung von **13** *mit Methanol*

13 reagiert mit Methanol in THF bei tiefen Temperaturen unter Lithiumfluoridabspaltung zu Verbindung **16**.

Wird **16** erneut lithiiert und mit Difluordimethylsilan umgesetzt, so beobachtet man eine Substitution an der freien NH-Funktion. Eine Lithiierung des Sauerstoffatoms unter Methanidionenwanderung wird nicht beobachtet:

Die chemischen Verschiebungen der Me-O-Gruppe sind im ^{1}H-NMR-Spektrum mit δ = 3.60 ppm (**16**) und δ = 3.52 ppm (**17**) nahezu lagekonstant. Im Falle einer Umlagerung sollte eine Me-N-Gruppe nachweisbar sein, die eine ^{1}H-NMR-Verschiebung von *ca.* δ = 2.6 ppm aufweisen müsste [22].

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in Inertgasatmosphäre (N_2, Ar) durchgeführt. Bei Verwendung fluorhaltiger Verbindungen wurde der Reaktionsverlauf ^{19}F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reinheit der isolierten Substanzen wurde kernresonanzspektroskopisch und – soweit möglich – gaschromatographisch gesichert. Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Finnigan MAT 8200 oder an einem Finnigan MAT 9500 bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV. Die Angaben beginnen bei dem Peak größter Masse. Hinter der Massenzahl *m/z* ist in Klammern die relative Intensität bezogen auf den Basispeak (100) angegeben. Bei der Anfertigung der ^{19}F-NMR-Spektren wurden Bruker AC 200- und AC 250-Kernresonanzspektrometer eingesetzt, die übrigen Kerne wurden an Bruker M 250-, Bruker MSL 400- oder Bruker AVANCE 500-Geräten vermessen. Die Messungen erfolgten unter Verwendung folgender Standards: TMS (intern) für ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si, LiCl (extern) für ^{7}Li sowie C_6F_6 (intern) für ^{19}F. Die Konzentration der zu vermessenden Proben betrug *ca.* 20 % in $CDCl_3$ oder C_6D_6 bzw. *ca.* 5 % für die Messung der ^{1}H-NMR-Spektren.

Diaminosilane (**1-2**)

2.2 mol Ammoniak werden bei −50 °C einkondensiert. Anschließend werden 500 ml Diethylether zugefügt und 0.5 mol Dichlorsilan [$(Me_3C)(MeCH_2)SiCl_2$ (**1**) bzw. $(Me_3C)(CHMe_2)SiCl_2$ (**2**)] in 500 ml Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 2 h auf RT gebracht und das überschüssige Ammoniak ausgetrieben. Das Rohprodukt wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Ammoniumhydrochlorid abgefrittet. **1** und **2** werden durch fraktionierte Destillation erhalten.

Diamino-tert-butyl-ethyl-silan (**1**)

Ausb. 65 %. – Sdp. 85 °C/93 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.40 – 0.58 [m, 2H, C*H*$_2$Me], 0.85 [s, 9H, CMe_3], 0.94 – 0.98 [m, 3H, CH_2*Me*]. – ^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.73 [s, *C*H$_2$Me], 7.38 [s, CH_2*Me*], 17.99 [s, *C*Me$_3$], 26.33 [s, C*Me*$_3$]. – ^{29}Si{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = −0.64 [s, Si]. – ^{15}N-NMR ($CDCl_3$): δ = −375.71 [t, $^1J_{NH}$ = 79.5 Hz, N]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 146 (0.5) [M^+], 118 (4) [M^+-CH_2Me], 89 (100) [M^+ -CMe_3].

Diamino-tert-butyl-isopropyl-silan (**2**)

Ausb. 67 %. – Sdp. 86 °C/60 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.45 [breit, s, 4H, NH], 0.89 [s, 9H, CMe_3], 0.95 – 1.05 [m, 7H, $CHMe_2$]. – ^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = 12.42 [s, *C*HMe_2], 18.52 [s, *C*Me$_3$], 19.71 [s, CH*Me*$_2$], 26.39 [s, C*Me*$_3$]. – ^{29}Si{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = −1.81 [s, Si]. – ^{15}N{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = −375.71 [s, N]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 160 (1) [M^+], 117 (16) [M^+-$CHMe_2$], 103 (100) [M^+-CMe_3].

1-Amino-1,3-disilazane (**3-7**)

0.1 mol Diamino-di-*tert*-butylsilan (**3 – 6**) bzw. **2** (**7**) werden in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen und mit 0.1 mol

n-Butyllithium metalliert. Anschließend werden 5 ml THF hinzugegeben und das entsprechende Halogensilan [Me_3SiCl (**3**, **7**), $(Me_3C)Me_2SiF$ (**4**), $(Me_3C)_2SiHF$ (**5**), $(Me_3C)MeSiF_2$ (**6**)], welches in 50 *n*-Hexan gelöst ist, zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 8 h unter Reflux erhitzt. Das gebildete Lithiumhalogenid wird vom Rohprodukt durch Umkondensieren der flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle im Ölpumpenvakuum abgetrennt. **3 – 7** werden schließlich destillativ rein erhalten.

1-Amino-1,1-di-tert-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disilazan (**3**)

Ausb. 55 %. – Sdp. 35 °C/0.1 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.07 [s, 9H, $SiMe_3$], 0.42 [breit, s, 2H, NH_2], 0.94 [s, 18H, CMe_3]. – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.04 [s, $SiMe_3$], 20.19 [s, CMe_3], 28.11 [s, CMe_3]. – $^{29}Si\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −3.19 [s, SiN_2], 2.29 [s, SiN]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 231 (7) [M^+-Me], 189 (16) [M^+-CMe_3].

1-Amino-1,1,3-tri-tert-butyl-3,3-dimethyl-1,3-disilazan (**4**)

Ausb. 45 %. – Sdp. 83 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.05 [s, 6H, $SiMe_2$], 0.46 [breit, s, 2H, NH_2], 0.87 [s, 9H, CMe_3], 0.95 [s, 18H, $(CMe_3)_2$]. – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −1.88 [s, $SiMe_2$], 18.02 [s, CMe_3], 20.47 [s, $(CMe_3)_2$], 26.30 [s, CMe_3], 28.23 [s, $(CMe_3)_2$]. – $^{29}Si\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −3.03 [s, SiN_2], 7.61 [s, SiN]. – ^{15}N-NMR ($CDCl_3$): δ = −378.45 [t, $^1J_{NH}$ = 63.2 Hz, NH_2], −371.17 [d, $^1J_{NH}$ = 64.0 Hz, NH]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 273 (8) [M^+-Me], 231 (100) [M^+-CMe_3].

1-Amino-1,1,3,3-tetra-tert-butyl-1,3-disilazan (**5**)

Ausb. 41 %. – Sdp. 30 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.25 – 0.50 [breit, s, 2H, NH_2], 0.86 [s, 9H, N_2SiCMe_3], 0.87 [s, 9H, $NSiCMe_3$], 3.83 [s, 1H, SiH]. – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 18.95 [s, N_2SiCMe_3], 20.08 [s, N_2SiCMe_3], 27.26 [s, N_2SiCMe_3], 27.94 [s, N_2SiCMe_3]. – $^{29}Si\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −2.57 [s, SiN_2], 16.42 [s, SiN]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 259 (10) [M^+-CMe_3], 57 (100) [CMe_3^+].

1-Amino-1,1,3-tri-tert-butyl-3-fluor-3-methyl-1,3-disilazan (**6**)

Ausb. 32%. – Sdp. 60 °C/1 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.25 [d, 3H, $^3J_{HF}$ = 6.2 Hz, SiMe], 0.65 [breit, s, 2H, NH_2], 0.84 [d, 9H, $^4J_{HF}$ = 0.8 Hz, $SiCMe_3F$], 0.98 [s, 9H, $SiCMe_3NH_2$], 0.99 [s, 9H, $SiCMe_3NH_2$]. – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −4.21 [d, $^2J_{CF}$ = 21.4 Hz, SiMe], 18.06 [d, $^2J_{CF}$ = 16.1 Hz, $SiCMe_3F$], 20.20 [d, $^4J_{CF}$ = 1.3 Hz, $SiCMe_3NH_2$], 20.27 [s, $SiCMe_3NH_2$], 25.80 [s, $SiCMe_3NH_2$], 27.84 [d, $^3J_{CF}$ = 0.4 Hz, $SiCMe_3F$], 27.95 [s, $SiCMe_3NH_2$]. – $^{19}F\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 16.18 [s, SiF]. – $^{29}Si\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −2.66 [s, SiN_2], 5.89 [d, $^1J_{SiF}$ = 291.4 Hz, SiF]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 277 (2) [M^+-Me], 235 (100) [M^+-CMe_3].

1-Amino-1-tert-butyl-3,3,3-trimethyl-1-isopropyl-1,3-disilazan (**7**)

Ausb. 53 %. – Sdp. 36 °C/0.3 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.06 [s, 9H, SiMe], 0.52 [breit, s, 2H, NH_2], 0.89 [s, 9H, $SiCMe_3$], 0.95 – 1.05 [m, 7H, CMe_2]. – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.89 [s, SiMe], 13.27 [s, $CHMe_2$], 18.48 [s, $CHMe_2$], 18.57 [s, $SiCMe_3$], 18.89 [s, $CHMe_2$], 27.07 [s, $SiCMe_3$]. – $^{29}Si\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −2.56 [s, SiN_2], 2.21 [s, SiN]. - MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 217 (8) [M^+-Me], 189 (20) [M^+-$CHMe_2$], 175 (100) [M^+-CMe_3].

4-Fluor-cyclodisilazane (**8**, **9**, **11**, **12**)

0.3 mol Diamino-di-*tert*-butylsilan (**8, 9**) bzw. **4** (**11, 12**) werden in 200 ml *n*-Hexan gelöst und mit 0.6 mol *n*-Butyllithium metalliert. Anschließend werden 0.3 mol [*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]-trifluorsilan (**8**) bzw. [(Bis(*tert*-butyl-dimethylsilyl))amino]-trifluorsilan (**9**) bzw. Trifluorphenylsilan (**11**) bzw. *tert*-Butyltrifluorsilan (**12**) zugetropft. Die Reaktionsgemische werden auf RT gebracht und 12 h unter Reflux erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum vom LiF abkondensiert und die Produkte durch Destillation gereinigt. **9** und **11** kristallisieren aus *n*-Hexan (**9**) bzw. Diethylether (**11**) in Form röntgentauglicher Kristalle.

4-(tert-Butyl-trimethylsilylamino)-2,2-di-tert-butyl-4-fluor-cyclodisilazan (**8**)

Ausb. 58 %. - Sdp. 96 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.18 [breit, s, 2H, NH], 0.22 [s, 9H, SiMe], 1.03 [s, 9H, $SiCMe_3$], 1.05 [s, 9H, $SiCMe_3$], 1.37 [d, 9H, $^5J_{HF}$ = 0.54 Hz $NCMe_3$]. – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.81 [d, $^4J_{CF}$ = 0.3 Hz, SiMe], 21.12 [d, $^4J_{CF}$ = 4.7 Hz, $SiCMe_3$], 21.36 [s, $SiCMe_3$], 27.69 [s, $SiCMe_3$], 28.10 [s, $SiCMe_3$], 33.86 [d, $^4J_{CF}$ = 1.6 Hz, $NCMe_3$], 54.15 [d, $^3J_{CF}$ = 1.9 Hz, $NCMe_3$]. – $^{19}F\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 54.58 [s, F]. – $^{29}Si\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −51.73 [d, $^1J_{SIF}$ = 274.9 Hz, SiF], 0.35 [d, $^3J_{SIF}$ = 0.5 Hz, $SiCMe_3$], 3.97 [d, $^3J_{SIF}$ = 0.9 Hz, SiMe]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 348 (21) [M^+-Me], 306 (100) [M^+-CMe_3].

4-[Bis(tert-butyl-dimethylsilyl)]amino-2,2-di-tert-butyl-4-fluor-cyclodisilazan (**9**)

Ausb. 69 %. – Sdp. 130 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = −0.08 [breit, s, 2H, NH], 0.16 [s, 6H, $SiMe_2CMe_3$], 0.17 [s, 6H, $SiMe_2CMe_3$], 0.85 [s, 9H, $SiMe_2CMe_3$], 0.86 [s, 9H, $SiMe_2CMe_3$], 0.90 [s, 9H, $Si(CMe_3)_2$], 0.91 [s, 9H, $Si(CMe_3)_2$]. – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.62 [d, $^4J_{CF}$ = 1.5 Hz, $SiMe_2CMe_3$], 2.64

[d, $^4J_{CF}$ = 1.9 Hz, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 20.03 [s, SiMe$_2$*C*Me$_3$], 20.58 [d, $^4J_{CF}$ = 1.1 Hz, (*C*Me$_3$)$_2$], 20.82 [s, (*C*Me$_3$)$_2$], 27.64 [d, $^5J_{CF}$ = 1.1 Hz, (C*Me*$_3$)$_2$], 27.77 [s, (C*Me*$_3$)$_2$], 28.81 [d, $^5J_{CF}$ = 1.4 Hz, SiMe$_2$C*Me*$_3$]. – ^{19}F{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = 58.80 [s, F]. – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = −52.38 [d, $^1J_{SIF}$ = 270.4 Hz, SiF], 3.52 [d, $^3J_{SIF}$ = 1.0 Hz, Si(CMe$_3$)$_2$], 9.87 [d, $^3J_{SIF}$ = 0.7 Hz, SiMe$_2$CMe$_3$]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 448 (6) [M$^+$-Me], 406 (100) [M$^+$-CMe$_3$].

2,2-Di-tert-butyl-4-fluor-4-phenyl-3-(tert-butyl-dimethylsilyl)-cyclodisilazan (**11**)

Ausb. 12 %. – Sdp. 116 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR (CDCl$_3$): δ = −0.19 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.13 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.80 [s, 9H, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 1.15 [s, 9H, Si(CMe$_3$)$_2$], 1.20 [s, 9H, Si(CMe$_3$)$_2$], 7.25 – 7.40 [m, 3H, Ph-H; o, p], 7.70 – 7.82 [m, 2H, Ph-H; m]. – ^{13}C{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = −1.62 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], −1.21 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 19.02 [s, SiMe$_2$*C*Me$_3$], 22.31 [d, $^4J_{CF}$ = 4.8 Hz, (*C*Me$_3$)$_2$], 22.45 [s, (*C*Me$_3$)$_2$], 26.79 [d, $^5J_{CF}$ = 1.7 Hz, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 28.14 [s, (C*Me*$_3$)$_2$], 28.67 [s, (C*Me*$_3$)$_2$], 127.74 [d, $^4J_{CF}$ = 1.1 Hz, Ph C3, C5], 130.8 [d, $^5J_{CF}$ = 0.6 Hz, Ph C4], 133.19 [d, $^2J_{CF}$ = 33.5 Hz, Ph C1], 135.40 [d, $^3J_{CF}$ = 2.8 Hz, Ph C2, C6]. – ^{19}F{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = 42.59 [s, F]. – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = −38.86 [d, $^1J_{SIF}$ = 297.5 Hz, SiF], 3.67 [d, $^3J_{SIF}$ = 1.3 Hz, Si(CMe$_3$)$_2$], 10.2 [d, $^3J_{SIF}$ = 1.37 Hz, SiMe$_2$CMe$_3$]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 353 (100) [M$^+$-CMe$_3$], 333 (3) [M$^+$-Ph].

2,2,4-Tri-tert-butyl-4-fluor-3-(tert-butyl-dimethylsilyl)-cyclodisilazan (**12**)

Ausb. 62 %. – Sdp. 124 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR (CDCl$_3$): δ = 0.13 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.14 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.93 [s, 9H, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 1.06 [d, 9H, $^4J_{HF}$ = 1.2 Hz, SiFCMe$_3$], 1.08 [s, 9H, Si(CMe$_3$)$_2$], 1.09 [s, 9H, Si(CMe$_3$)$_2$]. – ^{13}C{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = −0.77 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], −0.09 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 19.63 [s, SiMe$_2$*C*Me$_3$], 20.50 [d, $^2J_{CF}$ = 26.3 Hz, SiF*C*Me$_3$], 22.09 [d, $^4J_{CF}$ = 4.6 Hz, Si(*C*Me$_3$)$_2$], 22.98 [s, Si(*C*Me$_3$)$_2$], 27.24 [s, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 27.33 [d, $^3J_{CF}$ = 2.0 Hz, SiF*C*Me$_3$], 28.24 [s, Si(C*Me*$_3$)$_2$], 29.08 [s, Si(C*Me*$_3$)$_2$]. – ^{19}F{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = 38.95 [s, F]. – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = −24.93 [d, $^1J_{SIF}$ = 324.6 Hz, SiF], 2.67 [d, $^3J_{SIF}$ = 1.2 Hz, Si(CMe$_3$)$_2$], 9.61 [d, $^3J_{SIF}$ = 1.2 Hz, SiMe$_2$CMe$_3$]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 390 (0.5) [M$^+$], 375 (4) [M$^+$-Me], 333 (100) [M$^+$-CMe$_3$].

2,2,6,6-Tetra-tert-butyl-3,7-bis(trimethylsilyl)-1,3,5,7-tetraaza-2,4,6-trisila-spiro[3,3]heptan (**10**)

Zu 0.1 mol **3** in 30 ml *n*-Hexan werden 0.2 mol *n*-Butyllithium hinzugegeben und der Reaktionsansatz für 1 h unter Reflux erhitzt. Anschließend werden 0.1 mol [*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]-trifluorsilan zugetropft. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Gemisch für 3 h auf über 150 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden in eine Kühlfalle einkondensiert und das Produkt durch Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt. Röntgentaugliche Kristalle werden durch Umkristallisation aus *n*-Hexan erhalten.

Ausb. 38 %. – Schmp. 174 °C. – ^{1}H-NMR (CDCl$_3$): δ = 0.17 [s, 18H, SiMe], 1.07 [s, 18H, SiCMe$_3$], 1.10 [s, 18H, SiCMe$_3$]. – ^{13}C{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = 3.80 [s, SiMe], 21.13 [s, *C*Me$_3$], 22.19 [s, *C*Me$_3$], 28.64 [s, C*Me*$_3$], 28.99 [s, C*Me*$_3$]. – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = −49.70 [s, SiN$_4$], −4.04 [s, SiN$_2$], −0.06 [s, SiN]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 501 (6) [M$^+$-Me], 459 (100) [M$^+$-CMe$_3$].

1-(Lithium-tetramethylethylendiamino)-2,2,4-tri-tert-butyl-4-fluor-3-(tert-butyl-dimethylsilyl)-cyclodisilazan (**13**)

0.01 mol **12** werden mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium metalliert und für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Dann wird TMEDA in der Siedehitze bis zum Auflösen des Niederschlages hinzugegeben und der Reaktionsansatz innerhalb von 3 h auf RT abgekühlt. **13** kristallisiert in Form röntgentauglicher Einkristalle.

Ausb. 50 %. – ^{7}Li{^{1}H}-NMR (C$_6$D$_6$): δ = 1.26 [s, Li]. – ^{19}F{^{1}H}-NMR (C$_6$D$_6$): δ = 46.78 [s, SiF]. – ^{29}Si{^{1}H}-NMR (C$_6$D$_6$): δ = −25.13 [d, $^1J_{SIF}$ = 323.1 Hz, SiF], −4.55 [s, SiN$_2$], 4.66 [s, SiN]. – C$_{24}$H$_{58}$FLiN$_4$Si$_3$ (512.51).

Element-Cycloalkanderivate (**14-16**)

0.05 mol **12** (**14**) bzw. **13** (**15** und **16**) werden in 10 ml *n*-Hexan vorgelegt und mit 0.05 mol *n*-Butyllithium umgesetzt (**14**). Dann wird die äquimolare Menge Me$_3$SiCl (**14**) bzw. Benzaldehyd in 10 ml THF (**15**) bzw. Methanol in 10 ml *n*-Pentan (**16**) bei −85 °C zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 12 h auf RT gebracht und 3 h unter Reflux erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum in eine Kühlfalle einkondensiert und destillativ gereinigt.

1-(Trimethylsilyl)-2,2,4-tri-tert-butyl-4-fluor-3-(tert-butyl-dimethylsilyl)-cyclodisilazan (**14**)

Ausb. 45%. – Sdp. 132 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR (CDCl$_3$): δ = 0.20 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.21 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.22 [s, 9H, SiMe$_3$], 0.94 [s, 9H, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 1.12 [s, 9H, SiFCMe$_3$], 1.13 [s, 9H, Si(CMe$_3$)$_2$], 1.14 [s, 9H, Si(CMe$_3$)$_2$]. – ^{13}C{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = 1.63 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 1.78 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 4.88 [s, SiMe$_3$], 20.34 [s, SiMe$_2$*C*Me$_3$], 21.16 [d, $^2J_{CF}$ = 26.5 Hz, SiF*C*Me$_3$], 22.47 [d, $^4J_{CF}$ = 4.5 Hz, Si(*C*Me$_3$)$_2$], 22.66 [s, Si(*C*Me$_3$)$_2$], 28.12 [d, $^3J_{CF}$ = 2.2 Hz, SiFC*Me*$_3$], 28.44 [s, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 28.98 [s, Si(C*Me*$_3$)$_2$], 29.31 [s, Si(C*Me*$_3$)$_2$]. – ^{19}F{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = 42.93 [s, F]. - ^{29}Si{^{1}H}-NMR (CDCl$_3$): δ = −24.39 [d, $^1J_{SIF}$ =

Tab. 6. Kristalldaten von **9** - **11** und **13**.

	9	**10**	**11**	**13**
Summenformel	$C_{20}H_{50}FN_3Si_4$	$C_{22}H_{56}N_4Si_5$	$C_{20}H_{39}FN_2Si_3$	$C_{24}H_{58}FLiN_4Si_3$
Molare Masse [g/mol]	463.99	517.16	510.80	512.95
Temperatur [K]	203(2)	200(2)	203(2)	200(2)
Wellenlänge [pm]	71.073	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [pm]	908.2(6)	2478.8(6)	872.87(17)	1137.7(13)
b [pm]	1025.3(6)	896.95(18)	1057.1(2)	1148.9(14)
c [pm]	1677.7(11)	1583.2(4)	1467.0(3)	1520.1(17)
α [°]	101.51(6)	90	107.10(3)	104.26(11)
β [°]	103.75(3)	111.808(16)	104.92(3)	90.90(5)
γ [°]	103.83(3)	90	98.91(3)	118.84(3)
Zellvolumen [nm^3]	1.4181(15)	3.2681(13)	1.2105(4)	1.67(1)
Z	2	4	2	2
Berechnete Dichte [Mg/m^3]	1.087	1.051	1.127	1.023
Apsorbtionskoeffizient [mm^{-1}]	0.227	0.235	0.211	0.165
$F(000)$	512	1144	448	568
Kristallgrösse [mm]	$0.80 \times 0.70 \times 0.30$	$1.00 \times 0.60 \times 0.30$	$0.80x0.50x0.50$	$1.00 \times 0.80 \times 0.20$
Gemessener 2θ-Bereich [°]	3.64 bis 22.50	3.54 bis 25.03	3.63 bis 22.50	3.53 bis 22.52
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 10$, $-17 \leq 1 \leq 18$	$-29 \leq h \leq 28$, $-10 \leq k \leq 10$, $-2 \leq 1 \leq 18$	$-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 10$, $-8 \leq 1 \leq 15$	$-12 \leq h \leq 5$, $-12 \leq k \leq 11$, $0 \leq 1 \leq 16$
Anzahl gemessener Reflexe	4689	6450	3168	4396
Unabhängige Reflexe (R_{int})	3582 (0.1161)	2888 (0.0384)	3161 (0.0481)	3431 (0.0725)
Daten / Restraints / Parameter	3582 / 0 / 269	2888 / 0 / 154	3161 / 0 / 246	3431 / 0 / 316
GOOF an F^2	1.137	1.036	1.045	1.028
Endgültige R Werte [$I > 2\sigma(1)$]	$R1$ = 0.0692, $wR2$ = 0.1922	$R1$ = 0.0545, $wR2$ = 0.1118	$R1$ = 0.0415, $wR2$ = 0.1632	$R1$ = 0.0602,
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1$ = 0.0735 $wR2$ = 0.1995	$R1$ = 0.0577, $wR2$ = 0.1161	$R1$ = 0.0453, $wR2$ = 0.1734	$R1$ = 0.0664,
Max. [e nm^{-3}]	788	496	462	341
Min. [e nm^{-3}]	−587	−362	−329	−378

328.3 Hz, SiF], −3.79 [d, $^3J_{SIF}$ = 1.4 Hz, $SiMe_3$], 2.05 [d, $^3J_{SIF}$ = 1.4 Hz, $Si(CMe_3)_2$], 12.03 [d, $^3J_{SIF}$ = 1.1 Hz, $SiMe_2CMe_3$]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 447 (4) [M^+-Me], 405 (100) [M^+-CMe_3].

2,2,4-Tri-tert-butyl-4-fluor-6-phenyl-3-(tert-butyl-dimethylsilyl)-1,3-diaza-5-oxa-2,4-disila-cyclohexan (**15a**, **b**) *(cis/trans-Isomerengemisch)*

Ausb. 34 %. – Sdp. 165 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.08 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.10 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.90 [s, 9H, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 1.02 [d, 9H, $^4J_{HF}$ = 0.7 Hz, SiFCMe$_3$], 1.06 [s, 9H, $Si(CMe_3)_2$], 1.07 [s, 9H, $Si(CMe_3)_2$], 7.35 – 7.45 [m, 3H, Ph-H; o, p], 7.78 – 7.82 [m, 2H, Ph-H; m], 9.21 [s, 1H, CH]. – ^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = −2.70 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], −2.55 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 18.20 [d, $^2J_{CF}$ = 39.7 Hz, SiF*C*Me$_3$], 18.33 [s, SiMe$_2$*C*Me$_3$], 20.65 [s, (*C*Me$_3$)$_2$], 20.66 [s, (*C*Me$_3$)$_2$], 25.89 [s, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 26.66 [s, SiFC*Me*$_3$], 28.22 [s, (C*Me*$_3$)$_{2Isomer(a)}$], 28.23 [s, (C*Me*$_3$)$_{2Isomer(a)}$], 28.24 [s, (C*Me*$_3$)$_{2Isomer(b)}$], 28.25 [s, (C*Me*$_3$)$_{2Isomer(b)}$], 128.48 [s, Ph C3, C5], 128.56 [s, Ph C2, C6], 131.16 [s, Ph C4], 139.23 [d, $^4J_{CF}$ = 0.9 Hz, Ph C1], 168.35 [d, $^4J_{CF}$ = 0.8 Hz, $CH_{Isomer(a)}$], 168.37 [d, $^4J_{CF}$ = 0.8 Hz, $CH_{Isomer(b)}$]. – ^{19}F{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = 22.18 [s, $F_{Isomer(a)}$], 22.19 [s, $F_{Isomer(a)}$]. – ^{29}Si{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = −40.62 [d, $^1J_{SIF}$ = 276.9 Hz, SiF], −7.33 [d, $^3J_{SIF}$ = 1.1 Hz, $SiMe_3$], 12.12 [d, $^3J_{SIF}$ = 0.5 Hz, $SiMe_2CMe_3$]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 481 (3) [M^+-Me], 439 (100) [M^+-CMe_3].

2,2,4-Tri-tert-butyl-4-methoxy-3-(tert-butyl-dimethylsilyl)-cyclodisilazan (**16**)

Ausb. 85 %. – Sdp. 121 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.12 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.13 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.94 [s, 9H, SiOMeC*Me*$_3$], 1.03 [s, 9H, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 1.10 [s, 9H, $Si(CMe_3)_2$], 1.11 [s, 9H, $Si(CMe_3)_2$], 3.60 [s, 3H, OMe]. – ^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = −0.45 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.05 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 19.74 [s, $Si(CMe_3)_2$], 21.87 [s, SiOMe*C*Me$_3$], 22.45 [s, SiMe$_2$*C*Me$_3$], 23.29 [s, $Si(CMe_3)_2$], 27.34 [s, SiOMeC*Me*$_3$], 28.19 [s, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 28.80 [s, Si(C*Me*$_3$)$_2$], 29.64 [s, Si(C*Me*$_3$)$_2$], 52.19 [s, OMe]. – ^{29}Si{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = −25.87 [s, SiOMe], 1.56 [s, $Si(CMe_3)_2$], 7.93 [s, $SiMe_2CMe_3$]. – ^{15}N-NMR ($CDCl_3$): δ = −362.49 [d, $^1J_{NH}$ = 83.3 Hz, NH]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 387 (3) [M^+-Me], 345 (100) [M^+-CMe_3].

2,2,4-Tri-tert-butyl-4-methoxy-3-(tert-butyl-dimethylsilyl)-1-(fluor-dimethylsilyl)-cyclodisilazan (**17**)

0.02 mol **16** werden in 15 ml *n*-Hexan gelöst und mit 0.02 mol *n*-Butyllithium metalliert. Bei −30 °C werden 0.02 mol Me_2SiF_2 eingeleitet und das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 h auf RT gebracht. Das Rohprodukt wird in eine Kühlfalle einkondensiert und anschließend sublimiert.

Ausb. 8 %. – Sdp. 114 °C/0.01 mbar. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.26 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.29 [s, 3H, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 0.32 [d, 3H, $^3J_{HF}$ = 6.9 Hz, SiMe$_2$F], 0.38 [d, 3H, $^3J_{HF}$ = 6.8 Hz, SiMe$_2$F], 1.07 [s, 9H, SiOMeC*Me*$_3$], 1.17 [s, 9H, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 1.24 [s, 9H, Si(CMe$_3$)$_2$], 1.28 [s, 9H, Si(CMe$_3$)$_2$], 3.52 [s, 3H, OMe]. – ^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.34 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 1.50 [s, Si*Me*$_2$CMe$_3$], 2.55 [d, $^2J_{CF}$ = 17.3 Hz, SiMe$_2$F], 3.39 [d, $^2J_{CF}$ = 20.6 Hz, SiMe$_2$F], 20.42 [s, SiOMe*C*Me$_3$], 22.57 [d, $^4J_{CF}$ = 0.6 Hz Si(*C*Me$_3$)$_2$], 22.86 [s, SiMe$_2$*C*Me$_3$], 23.77 [s, Si(*C*Me$_3$)$_2$], 27.89 [s, SiOMeC*Me*$_3$], 29.01 [s, SiMe$_2$C*Me*$_3$], 29.61 [d, $^5J_{CF}$ = 3.5 Hz, Si(C*Me*$_3$)$_2$], 29.94 [d, $^5J_{CF}$ = 0.7 Hz, Si(C*Me*$_3$)$_2$], 52.43 [s, OMe]. – ^{19}F{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = 32.60 [s, F]. – ^{29}Si{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$): δ = −30.25 [d, $^3J_{SIF}$ = 4.3 Hz, SiOMe], 1.55 [d, $^1J_{SIF}$ = 267.8 Hz, SiF], 2.07 [s, Si(CMe$_3$)$_2$], 10.60 [s, SiMe$_2$CMe$_3$]. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 463 (4) [M$^+$-Me], 421 (100) [M$^+$-CMe$_3$].

Kristallstrukturanalyse von **9-11** *und* **13**

Die Datensammlungen wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer bei graphitmonochromatisierter Mo-K$_\alpha$-Strahlung (λ = 71,069 pm) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direktmethoden gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Für die Strukturlösung, -verfeinerung und -darstellung wurde das Programm SHELXL-97 verwendet [23]. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. 6 zusammengefasst [24].

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

[1] S. D. Brewer, C. P. Haber, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3888 (1948).
[2] W. Fink, Angew. Chem. **78**, 803 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. **5** 760 (1966).
[3] J. Haiduc, D. B. Sowerby, The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Acad. Press Inc., London **1**, 221 (1987).
[4] L. H. Sommer, L. J. Tyler, J. Chem. Soc. **76**, 1030 (1954).
[5] B. Tecklenburg, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, D. Schmidt-Bäse, Z. Naturforsch. **47b**, 855 (1992).
[6] T. Müller, Y. Apeloig, I. Hemme, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, J. Organomet. Chem. **494**, 133 (1995).
[7] U. Klingebiel, N. Vater, Angew. Chem. **94**, 870 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. **21**, 857 (1982).
[8] T. Kottke, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, U. Pieper, S. Walter, D. Stalke, Chem. Ber. **124**, 1941 (1991).
[9] S. Dielkus, D. Großkopf, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, Z. Naturforsch. **50b**, 844 (1995).
[10] D. Großkopf, U. Klingebiel, Z. Anorg. Allg. Chem. 619, 1857 (1993).
[11] H. J. Rakebrandt, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, U. Wenzel, D. Mootz, J. Organomet. Chem. **524**, 237 (1996).
[12] N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, Angew. Chem. **97**, 1058 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. **24**, 1053 (1985).
[13] N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 591 (1986).
[14] M. Hesse, U. Klingebiel, Angew. Chem. **98**, 638 (1986); Angew. Chem. Int. Ed. **25**, 649 (1986).
[15] R. Boese, U. Klingebiel, J. Organomet. Chem. **315**, C 17 (1986).
[16] M. Jendras, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Z. Naturforsch. **58b**, 246 (2003).
[17] U. Klingebiel, D. Stalke, S. Vollbrecht, Z. Naturforsch. **47b**, 27 (1992).
[18] C. Brönnecke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, M. Schäfer, H. Oberhammer, Chem. Ber. / Recueil **130**, 835 (1997).
[19] R. West, Angew. Chem. **99**, 1231 (1987); Angew. Chem. Int. Ed. **26**, 1201 (1987).
[20] U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Eur. J. Inorg. Chem. 1189 (2001).
[21] U. Klingebiel, D. Bentmann, A. Meller, J. Organomet. Chem. **144**, 381 (1978).
[22] C. Reiche, S. Kliem, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, C. Voit, R. Herbst-Irmer, S. Schmatz, J. Organomet. Chem. **667**, 24 (2002).
[23] G. M. Sheldrick, the SHELX-97 manual, Universität Göttingen (1997).
[24] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen wurden als "supplementary publication" nos. CCDC-214252 (**9**), CCDC-214253 (**10**), CCDC-214254 (**11**), CCDC-214255 (**13**), beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).