

Durch LiF-Eliminierung zu (SiNSiO)-Vierringen – Kristallstruktur eines achtgliedrigen (FLiNSi)-Ringes

Kerstin Dippel, Uwe Klingebiel*, George M. Sheldrick und Dietmar Stalke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 24. Oktober 1986

1,3-Funktionelle Siloxane [(CMe₃)₂SiR–O–SiR'₂Hal, R = OH, Hal = Cl, R' = CHMe₂ (3); R = NH₂, Hal = F, R' = CHMe₂ (4), R' = CMe₃ (5)] werden durch Reaktion der Dihalogensilane mit lithiiertem Diol **1** und Aminosilanol **2** erhalten. Die Lithiumsalze von **3** und **4** verlieren thermisch LiHal unter Bildung achtgliedriger (SiO)- (**6**) bzw. (SiNSiO)-Ringe (**7**). Substitutionen von **4** und **5** mit Halogensilanen führen zur Bildung der 1-(Silylamino)disiloxane **8–14**. Die Verbindungen **11** und **13** sowie **12** und **14** sind Strukturisomere, die durch 1,3-Silylgruppenwanderung beim lithiierten **4** entstehen. Die durch Anwesenheit von Difluorsilanen katalysierte, intramolekulare Cyclisierung von **8** und **10** stellt eine gezielte Synthese für 1-Oxa-3-aza-2,4-disilacyclobutane (**15, 16**) dar. Die Lithiumderivate von **9** und **14** – **9a** und **14a** – zeigen keine Tendenz zur LiF-Eliminierung. Nach der Kristallstrukturanalyse ist **14a** ein Dimer mit planaren dreifach koordinierten Lithium- und Stickstoffatomen.

Im Vergleich zu Cyclosilazanen (R₂Si–N)_{2,3,4} und Cyclosiloxanen (R₂Si–O)_{2,3,4} sind die gemischten Silicium-Stickstoff-Sauerstoff-Ringe wenig untersucht¹⁾. Ein Verfahren zur gezielten Darstellung viergliedriger Oxa-aza-disilacyclobutane fehlt bisher. Achtgliedrige Oxa-aza-silacyclooctane sind auf mehreren Wegen synthetisiert worden^{1–7)}. Gängige Verfahren sind die Ammonolyse von 1,3-Dichlordisiloxanen¹⁾ sowie die Hydrolyse von 1,3-Dichlordisilazanen¹⁾ und Cyclo-disilazanen^{2,3)}. Die Reaktion der Bis(alkylamino)trisiloxane mit Dichlorsilanen liefert nicht die zu erwartenden unsymmetrischen, sondern ebenfalls symmetrische SiNSiO-Achtringe⁴⁾. Röntgenstrukturanalytisch sind vier Dioxa-diaza-tetrasilacyclooctane untersucht. Drei dieser Ringe zeigen eine Sesselkonformation⁸⁾. Ein Ring ist planar und besitzt eine nahezu lineare Si–O–Si-Einheit⁹⁾.

Wir befaßten uns in den letzten Jahren mit dem stufenweisen Aufbau von (>SiN)- und (>SiO)-Ringen und fanden, ausgehend von einem stabilen Aminosilanol, einen Syntheseweg für NH- und SiF-funktionelle Oxa-aza-silacyclooctan-Achtringe⁷⁾.

Heute stellen wir neben der Synthese der isoelektronischen [(CMe₃)₂Si–O–Si(CHMe₂)₂O]₂- und [(CMe₃)₂Si–NH–Si(CHMe₂)₂O]₂-Ringe ein allgemeingültiges Verfahren für (SiNSiO)-Vierringe vor, das auf der Salz-Eliminierung aus lithiierten 1-Amino-3-fluordisiloxanen beruht.

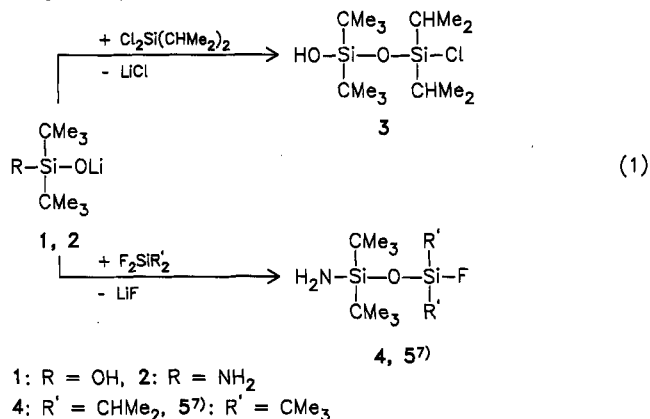
Ergebnisse und Diskussion

Die funktionellen Siloxane **3, 4** und **5** sind durch Reaktion des lithiierten Diols **1** und Aminosilanols **2** mit Dihalogen-

Four-membered (SiNSiO) Rings by LiF Elimination – Crystal Structure of an Eight-membered (FLiNSi) Ring

1,3-Functional siloxanes [(CMe₃)₂SiR–O–SiR'₂Hal, R = OH, Hal = Cl, R' = CHMe₂ (3); R = NH₂, Hal = F, R' = CHMe₂ (4), R' = CMe₃ (5)] are obtained in the reaction of dihalogenosilanes with the lithiated diol **1** and the aminosilanols **2**, respectively. The lithium salts of **3** and **4** lose LiHal thermally to give eight-membered (SiO) (**6**) or (SiNSiO) (**7**) rings. Substitutions of **4** and **5** with halogenosilanes lead to the formation of the 1-(silylamino)disiloxanes **8–14**. Compounds **11** and **13** as well as **12** and **14** are structural isomers and are formed by 1,3-silyl group migration of lithiated **4**. The intramolecular cyclisation of **8** and **10**, which is catalysed by the presence of fluorosilanes, is a direct synthesis of 1-oxa-3-aza-2,4-disilacyclobutanes (**15, 16**). The lithium derivatives of **9** and **14**, **9a** and **14a**, show no tendency to eliminate LiF. The crystal structure determination shows that **14a** is a dimer with planar three-coordinated lithium and nitrogen atoms.

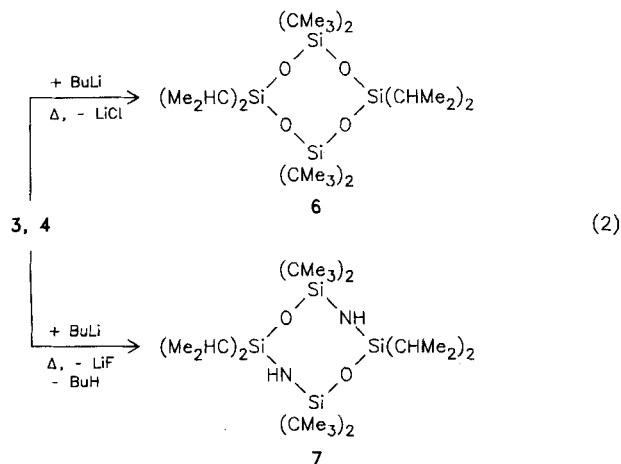
diisopropylsilan leicht zugänglich. **3–5** sind stabil und zeigen thermisch keine Tendenz zur H₂O-, HHal- oder NH₃-Abspaltung.



In Eliminierungsreaktionen erzwingen große Substituenten in der Regel die Bildung kleinerer Ringe. Trotz kinetischer Effekte scheiterten bisher jedoch Versuche, durch Kondensation von Silanolen oder Salzabspaltung aus lithiierten 1-Halogen-3-hydroxysiloxanen viergliedrige SiO-Ringe zu synthetisieren¹⁰⁾. Auch die basenkatalysierte LiCl-Abspaltung aus lithiiertem **3** führt nicht zum Cyclodi- sondern zum Cyclotetrasiloxan (**6**). Nach LiF-Abstraktion aus lithiiertem **4** in siedendem Toluol entsteht der isoelektronische SiNSiO-Achtring **7**.

1-Halogen-3-hydroxysiloxane des Typs **3** sind bifunktionell. Damit entfällt die Möglichkeit, weiteren sterischen

Zwang zur Vierringbildung auszuüben. 1-Amino-3-halogen-siloxane des Typs 4 und 5 sind trifunktionell, können daher substituiert werden (z. B. mit weiteren Silylgruppen), ohne die Möglichkeit der späteren Cyclisierung einzubüßen.



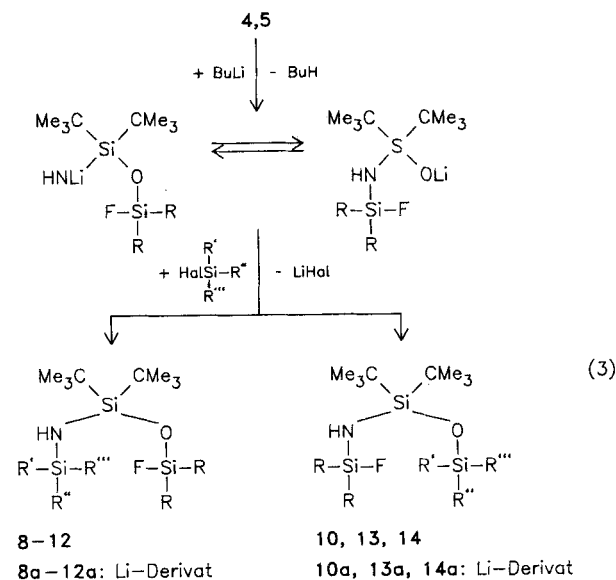
Die SiO-Vierringbildung durch Salz-Eliminierung, ausgehend von der Verbindungsklasse des Typs 3, erscheint daher unwahrscheinlich, jedoch gelang eine Cyclisierung der Verbindungsklasse des Typs 4. Offenbar begünstigt der größere sterische Zwang durch vorherige Substitution die anschließende Oxa-aza-disilacyclobutan-Synthese.

Nach Lithiierung reagiert das einzige bisher bekannte Aminosilanol – $(\text{CMe}_3)_2\text{Si}(\text{OH})\text{NH}_2$ – mit Halogensilanen am Sauerstoff⁷⁾. Dieser Sachverhalt kompliziert sich für die entstandenen 1-Amino-3-halogen-siloxane. Hier tritt bei erneuter Lithiierung das Lithiumatom mit der zuletzt gebundenen Silylgruppe in Konkurrenz um den elektronegativen Sauerstoff. Zum Teil wird – ähnlich den lithiierten Bis(silyl)hydroxylaminen¹¹⁾ – eine 1,3-Silylgruppenwanderung vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom beobachtet. Es entstehen, wie am Beispiel von 11, 13 und 12, 14 gezeigt wird, Strukturisomere. Die Silylgruppenwanderung und somit Isomerenbildung kann, da die ²⁹Si-Resonanzen von Si–O-gebundenen Atomen im Gegensatz zu Si–N-gebundenen Atomen eine starke Hochfeldverschiebung erfahren, speziell ²⁹Si-NMR-spektroskopisch gut verfolgt und studiert werden. Abb. 1 veranschaulicht diesen Befund am Beispiel der ²⁹Si-NMR-Spektren der Isomeren 12 und 14. Die Ursache für die 1,3-O → N-Silylgruppenwanderung wird sowohl sterischer als auch elektronischer Natur sein. Sterische Gründe sollten die FSi(CMe₃)₂-Gruppenwanderung bei der Synthese von 8 und 9 verhindern.

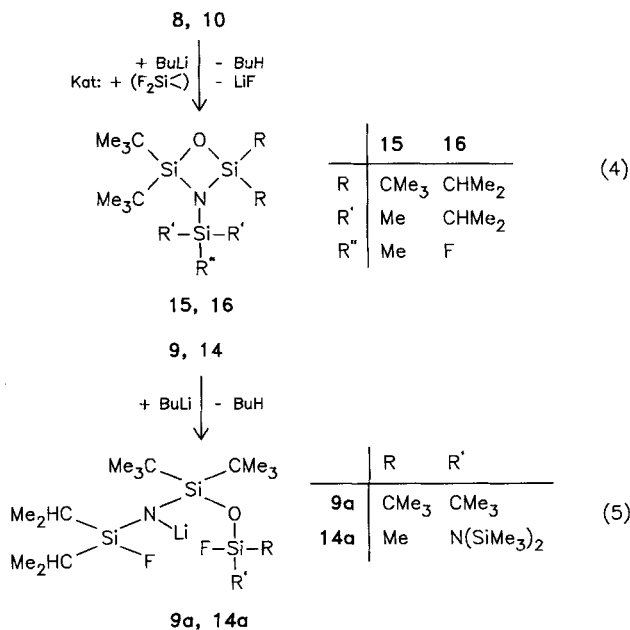
13 entstand bei den Reaktionsbedingungen neben 11 zu ca. 30%; die Strukturisomeren 12 und 14 fielen im Verhältnis 3:2 an.

Zur Synthese von Oxa-aza-disilacyclobutanen durch Salz-Eliminierung wurden 8–10 und 14 mit *n*-C₄H₉Li in ihre Lithiumsalze übergeführt. In Lösung – z. B. in *n*-Hexan, THF und Toluol – zeigten die Lithiumsalze, selbst in der Siedehitze, keine Tendenz zur Ringbildung. Beim Versuch, 8a mit F₂Si(CHMe₂)₂ zu substituieren, erfolgte spontan eine Reaktion unter LiF-Abspaltung. Isoliert wurde jedoch

nicht das Substitutionsprodukt unter intermolekularer, sondern das Oxa-aza-disilacyclobutan 15 unter intramolekularer LiF-Abspaltung. Wiederholte Versuche an 8a und 10a auch mit katalytischen Mengen (ca. 5%) von Difluorsilanen (F₂SiR₂, R = Ph, CHMe₂, CMe₃) führten jeweils zum Ringschluß, der Bildung von 15 und 16. Gleiche Versuche mit 9a und 14a hingegen verliefen, wahrscheinlich aufgrund zu voluminöser Liganden, erfolglos.



	R	R'	R''	R'''	Hal
8	CMe ₃	Me	Me	Me	Cl
9	CMe ₃	F	CHMe ₂	CHMe ₂	F
10	CHMe ₂	F	CHMe ₂	CHMe ₂	F
11, 13	CHMe ₂	F	F	CHMe ₂	F
12, 14	CHMe ₂	F	Me	N(SiMe ₃) ₂	F



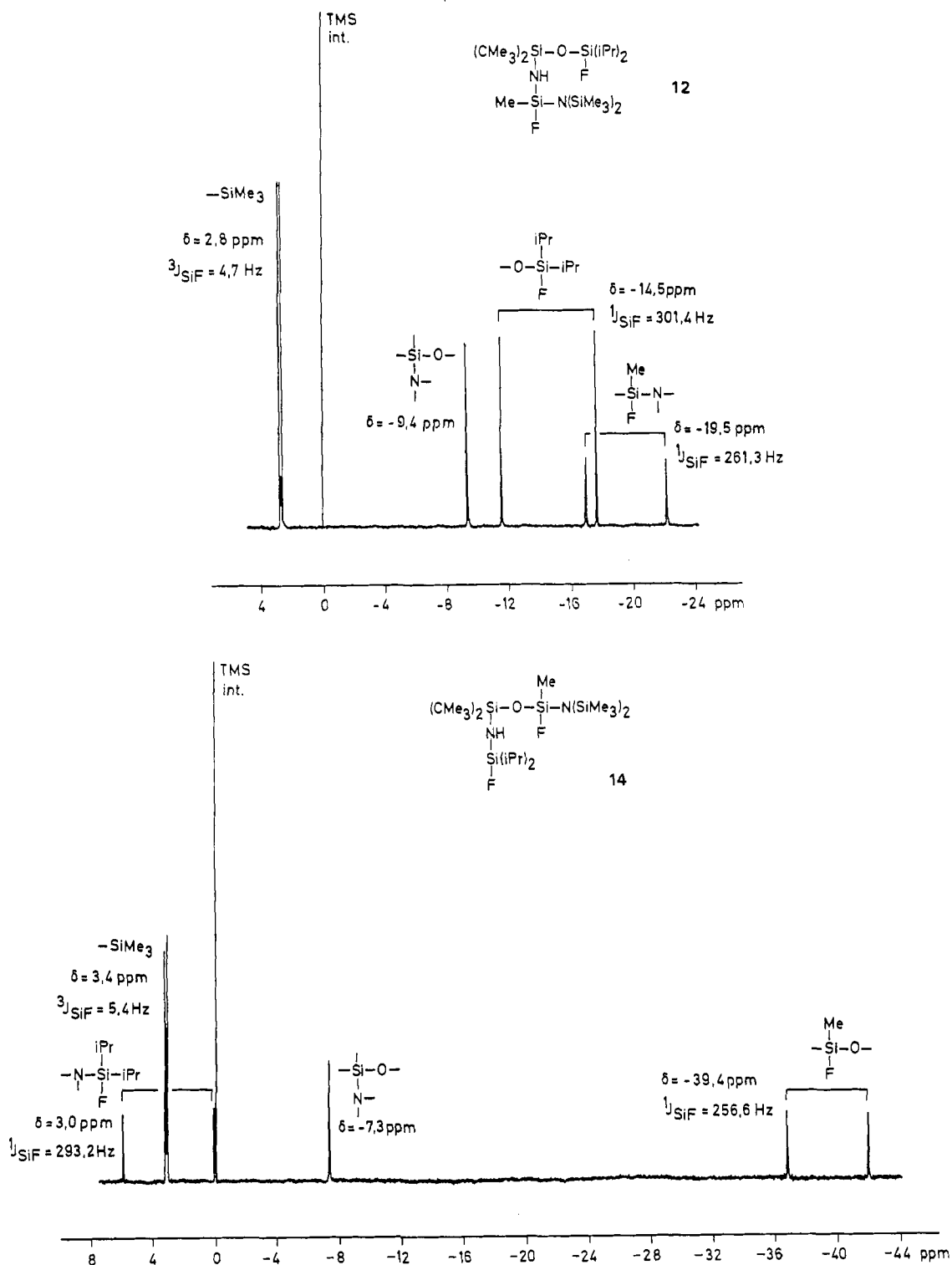


Abb. 1. ²⁹Si-NMR-Spektren von 12 und 14

Aus den vorgestellten Untersuchungen resultiert ein Syntheseverfahren für Oxa-aza-disilacyclobutane, das von silylsubstituierten Aminosilanolen ausgeht und durch Difluorsilane katalysiert wird.

Die Produktbildung ist kinetisch gesteuert. Lithierte 1-Amino-3-fluordisiloxane reagieren intermolekular zu Achtringen, lithierte 1-(Silylamino)-3-fluordisiloxane cyclisieren

aufgrund sterischer Effekte intramolekular zu Vierringen. Sind die Substituenten zu voluminös, erfolgt kein Ringschluß, die Reaktion endet auf der Stufe der Lithiumsalze.

Interessant sind die starken Tieffeldverschiebungen der ²⁹Si-NMR-Signale der Ring-Siliciumatome von 15 (δ = 15,22) und 16 (δ = 14,7, 12,4) gegenüber offenkettigen Ausgangsverbindungen 8 (δ = -17,8, -9,25) und 10 (δ =

–8.1, –14.4). Für ein $(\text{SiOSiN})_2$ -Achtringsystem, welches den röntgenstrukturanalytischen Daten zufolge eine planare Struktur mit großen Si–O–Si-Winkeln (178°) und kurzen Si–O-Bindungen einnimmt, wurde eine Hochfeldverschiebung ($\delta = -12.16, -13.40$) gefunden⁷. Vergleichbare ²⁹Si-NMR-Resonanzen werden für 7 erhalten. Die Tieffeldverschiebung ist daher ein Indiz für lange Si–O-Bindungen, verursacht durch einen relativ kleinen Si–O–Si-Bindungswinkel.

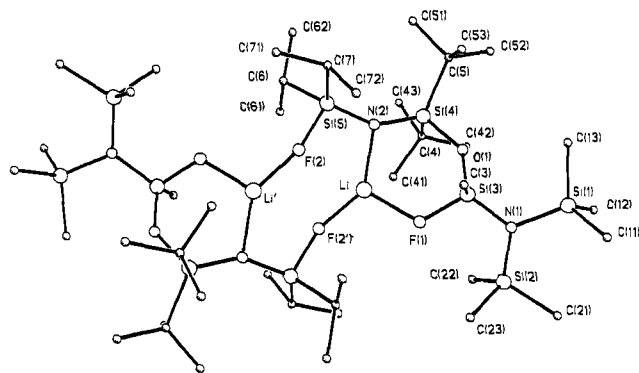


Abb. 2. Kristallstruktur von **14a**

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter U (berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)) in **14a**

	x	y	z	U
Si(4)	605(1)	5812(1)	7377(1)	40(1)
Si(3)	3018(1)	3318(1)	7632(1)	47(1)
Si(2)	2741(2)	984(1)	7470(1)	77(1)
Si(1)	4529(2)	2097(1)	6119(1)	78(1)
O(1)	1999(3)	4525(2)	7168(2)	48(1)
N(1)	3372(4)	2145(3)	7082(2)	48(1)
Si(5)	416(1)	6830(1)	9125(1)	43(1)
F(2)	524(3)	5930(2)	10003(1)	57(1)
F(1)	1858(3)	3168(2)	8468(1)	60(1)
C(4)	-1294(5)	5649(4)	7113(2)	56(2)
N(2)	518(3)	5987(2)	8392(2)	41(1)
C(42)	-1066(6)	4997(5)	6325(3)	91(3)
C(6)	-1500(5)	8010(4)	9411(3)	64(2)
C(62)	-1830(6)	9167(4)	8882(4)	103(3)
C(41)	-1869(5)	4938(4)	7842(3)	76(2)
C(43)	-2623(5)	6838(4)	7011(3)	87(3)
C(3)	4777(5)	3352(4)	8064(3)	88(3)
C(61)	-2926(5)	7604(4)	9490(3)	78(2)
C(5)	1274(5)	6905(3)	6636(2)	50(2)
C(7)	2131(5)	7320(4)	9208(3)	57(2)
C(53)	3012(5)	6677(4)	6746(3)	69(2)
C(72)	3697(6)	6296(5)	9188(4)	95(3)
C(51)	329(5)	8168(4)	6823(3)	78(2)
C(52)	1152(6)	6778(5)	5705(3)	84(3)
C(11)	6498(6)	954(5)	6166(4)	127(3)
C(71)	1935(6)	7996(5)	9978(3)	94(3)
C(21)	3631(9)	-310(5)	6872(4)	150(4)
C(13)	4834(8)	3492(5)	5815(4)	157(4)
C(23)	3431(9)	444(5)	8527(4)	150(5)
C(12)	3492(9)	1873(7)	5273(4)	164(5)
Li	431(9)	4534(6)	9034(4)	59(3)
C(22)	557(7)	1440(6)	7537(5)	166(5)

Hochfeldverschoben treten die ²⁹Si-NMR-Signale des Lithiumsalzes **9a** im Vergleich zu denen der NH-Verbindung **9** auf. Umgekehrt verhalten sich die ¹⁹F-NMR-Verschiebungen. Dieser Befund wird verständlich durch eine Röntgenstrukturanalyse von **14a**, die zeigt, daß – wie beim

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von **14a**

Si(4)–O(1)	167.8(2)	Si(4)–C(4)	190.4(5)
Si(4)–N(2)	167.3(3)	Si(4)–C(5)	191.0(4)
Si(3)–O(1)	159.7(2)	Si(3)–N(1)	169.9(4)
Si(3)–F(1)	164.7(2)	Si(3)–C(3)	182.9(6)
Si(2)–N(1)	174.6(4)	Si(5)–N(2)	164.0(3)
Si(1)–N(1)	176.7(3)	Si(5)–C(7)	187.9(5)
Si(5)–F(2)	168.8(2)	F(1)–Li	196.6(7)
Si(5)–C(6)	187.1(4)	N(2)–Li	198.3(8)
F(2)–Li	182.4(7)	Li–F(2')	182.4(7)
O(1)–Si(4)–C(4)	103.2(2)	O(1)–Si(4)–N(2)	109.2(1)
C(4)–Si(4)–N(2)	110.7(2)	O(1)–Si(4)–C(5)	103.2(1)
C(4)–Si(4)–C(5)	114.1(2)	N(2)–Si(4)–C(5)	115.3(2)
O(1)–Si(3)–N(1)	113.5(2)	O(1)–Si(3)–F(1)	103.7(1)
N(1)–Si(3)–F(1)	106.7(2)	O(1)–Si(3)–C(3)	114.4(2)
N(1)–Si(3)–C(3)	113.8(2)	F(1)–Si(3)–C(3)	103.2(2)
Si(4)–O(1)–Si(3)	140.5(2)	Si(3)–N(1)–Si(2)	122.2(2)
Si(3)–N(1)–Si(1)	117.1(2)	Si(2)–N(1)–Si(1)	120.6(2)
F(2)–Si(5)–N(2)	103.0(1)	F(2)–Si(5)–C(6)	98.9(2)
N(2)–Si(5)–C(6)	120.0(2)	F(2)–Si(5)–C(7)	100.3(2)
N(2)–Si(5)–C(7)	119.5(2)	C(6)–Si(5)–C(7)	110.1(2)
Si(5)–F(2)–Li	149.9(2)	Si(3)–F(1)–Li	121.0(3)
Si(4)–N(2)–Si(5)	148.9(2)	Si(4)–N(2)–Li	108.1(3)
Si(5)–N(2)–Li	103.0(3)	F(1)–Li–N(2)	110.0(3)
F(1)–Li–F(2')	110.3(4)	N(2)–Li–F(2)	139.7(4)

LiF-Addukt eines Silaimins – das Lithium die Koordination zum Fluoratom sucht. Das Resultat ist eine Verkürzung der Si–N- und Streckung der Si–F-Bindungslänge.

Kristallstruktur der Lithiumverbindung 14a: Das Lithiumsalz **14a** kristallisiert in farblosen Nadeln im triklinen System der Raumgruppe $P\bar{1}$ als Dimer. Im Schwerpunkt des zentralen $(\text{FLiNSi})_2$ -Achtringes (Abb. 2) befindet sich das Inversionszentrum. Lithium und Stickstoff sind in der Struktur dreifach koordiniert und zeigen eine vollkommen planare Umgebung. Zwei Koordinationsstellen des Lithiums werden von einem Stickstoff- bzw. einem Fluoratom des einen Moleküls, und die dritte Stelle wird von einem Fluoratom des zweiten Moleküls besetzt.

Bemerkenswert ist, daß die Verbindung ein THF-freies Produkt mit Lithium in dreifach koordinierter Form darstellt, obwohl zur Lithierung THF als Lösungsmittel verwendet wurde.

Koordination, Bindungslängen und -winkel sind den Tabellen zu entnehmen.

Die Si(5)–N(2)-Bindung ist mit 164.0(3) pm auffällig kurz. Auch die Si(4)–N(2)-Bindung ist mit 167.3(3) pm noch kürzer als alle anderen bekannten Si–N-Bindungen in Aminosilanen. Die Li–F(1)-Bindung ist mit 196.6(7) pm um 14.2 pm länger als die Li–F(2')-Bindung. Diese ist mit 182.4(7) pm nahezu genauso lang wie die Li–F-Bindung im LiF-Addukt des Iminosilans [182.2(12) pm]¹².

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Massenspektren: CH 5-Spektrometer, Varian. — NMR-Spektren: 30proz. Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$, TMS, C_6F_6 int., Bruker WP 80-Kernresonanzgerät. — Die Reinheit von **3**, **4** und **8–14** wurde NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch überprüft.

Siloxane 3 und 4: 50 mmol **1** bzw. **2** in 100 ml THF werden zu 50 mmol Hal_2SiR_2 (Hal = Cl, R = CHMe_2 für **3**; Hal = F, R = CHMe_2 für **4**; R = CMe_3 für **5**⁷) in 50 ml *n*-Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h zum Sieden erhitzt. **3** und **4** werden destillativ gereinigt.

1,1-Di-tert-butyl-3-chlor-1-hydroxy-3,3-diisopropylidisiloxan (3): Sdp. 60°C/0.01 mbar, Ausb. 8.5 g (52%). — MS: m/z (%) = 267 (70) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. — ^{13}C -NMR: δ = 15.69 C_2C , 16.61, 16.65 C_2C , 19.94 C_3C , 27.29 C_3C . — ^{29}Si -NMR: δ = -15.01 SiOH, 5.52 SiCl.

1-Amino-1,1-di-tert-butyl-3-fluor-3,3-diisopropylidisiloxan (4): Sdp. 60°C/0.01 mbar, Ausb. 9.5 g (62%). — MS: m/z (%) = 307 (2) M^+ , 250 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. — IR (kapillar): 3510, 3430 cm^{-1} (NH_2). — ^{13}C -NMR: δ = 12.75 CC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 16.9 Hz), 16.86, 16.90 CC_2 , 19.88 CC_3 , 27.84 CC_3 . — ^{19}F -NMR: δ = 13.5. — ^{29}Si -NMR: δ = -14.2 SiF (J_{SiF} = 300.5 Hz), -10.8 SiNH_2 .

Cyclosiloxane 6, 7: 20 mmol **3** bzw. **4** in 40 ml *n*-Hexan werden mit 20 mmol *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. in *n*-Hexan) lithiiert. Anschließend werden 10 ml THF zugegeben, und es wird 2 h zum Sieden erhitzt. **6** und **7** sublimieren nach Abtrennen des LiHal i. Vak. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan erfolgt eine zusätzliche Reinigung.

2,2,6,6-Tetra-tert-butyl-4,4,8,8-tetraisopropyl-1,3,5,7-tetraoxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan = *2,2,6,6-Tetra-tert-butyl-4,4,8,8-tetraisopropylcycloctetrasiloxan (6)*: Schmp. 300°C, Ausb. 2.3 g (40%). — MS: m/z (%) = 561 (1) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 533 (6) $[\text{M} - \text{CHMe}_2]^+$, 519 (100) $[\text{M} - \text{CMe}_3]^+$. — ^{13}C -NMR: δ = 16.69 CC_2 , 18.42 CC_2 , 20.37 CC_3 , 27.95 CC_3 . — ^{29}Si -NMR: δ = -21.67 SiCMe_3 , -27.6, SiCHMe_2 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Si}_4$ (576.2) Ber. C 58.27 H 11.18
Gef. C 58.03 H 11.01

2,2,6,6-Tetra-tert-butyl-4,4,8,8-tetraisopropyl-1,5-dioxa-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (7): Schmp. 210°C, Ausb. 3.4 g (60%). — MS (FJ-Messung): m/z (%) = 531 (40) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$, 517 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_{10}]^+$. — ^{13}C -NMR: δ = 16.57 CC_2 , 18.52, 18.83 CC_2 , 20.78 CC_3 , 28.61 CC_3 . — ^{29}Si -NMR: δ = -13.1 SiCHMe_2 , -14.1 SiCMe_3 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4$ (575.2) Ber. C 58.47 H 11.57
Gef. C 58.21 H 11.39

1-(Silylamino)disiloxane 8–14: 20 mmol **4** bzw. **5** werden mit 20 mmol *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. in *n*-Hexan) lithiiert. Die Reaktionstemperatur wird auf < 30°C gehalten. Anschließend wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 mmol der entsprechenden Halogensilane werden 5 ml THF zugetropft, und die Reaktionslösung wird 2 h zum Sieden erhitzt. Sowohl die Lithiierung von **4** und **5** als auch die Reaktion mit den Halogensilanen wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. **8–14** werden destillativ gereinigt. **9** kristallisiert nach der Destillation aus.

1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-3-fluor-1-[(trimethylsilyl)amino]disiloxan (8): Sdp. 70°C/0.01 mbar, Ausb. 4.2 g (52%). — MS: m/z (%) = 392 (5) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 350 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. — IR (kapillar): 3340 cm^{-1} (NH). — ^1H -NMR: δ = 0.15 SiMe_3 , 1.05 SiCMe_3 , 1.08 FSiCMe_3 ($^4J_{\text{HF}}$ = 1.0 Hz). — ^{19}F -NMR: δ = 10.25. — ^{29}Si -NMR: δ = -17.8 SiF (J_{SiF} = 311.7 Hz), -9.2 NHSiCMe_3 , 1.3 SiMe_3 .

1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-3-fluor-1-[(fluordiisopropylsilyl)amino]disiloxan (9): Sdp. 120°C/0.01 mbar, Schmp. 50°C, Ausb. 6.1 g (65%). — MS: m/z (%) = 452 (1) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 410 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. — IR (kapillar): 3345 cm^{-1} (NH). — ^{13}C -NMR: δ = 13.89 CC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 16.3 Hz), 17.26 CC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 2.8 Hz), 17.66 CC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 0.8 Hz), 20.16 FSiCC_3 ($^2J_{\text{CF}}$ = 16.0 Hz), 20.99 NSiCC_3 ($^4J_{\text{CF}}$ = 0.5 Hz), 27.56 FSiCC_3 ($^2J_{\text{CF}}$ = 0.6 Hz), 27.99 NSiCC_3 ($^2J_{\text{CF}}$ = 1.45; 1.0 Hz). — ^{19}F -NMR: δ = 9.9 FSiO , 11.8 FSiNH ($^2J_{\text{HF}}$ = 7.6 Hz). — ^{29}Si -NMR: δ = -17.4 FSiCMe_3 (J_{SiF} = 312 Hz), -8.1 OSiCMe_3 , 2.0 FSiCHMe_2 (J_{SiF} = 294.2 Hz).

1,1-Di-tert-butyl-3-fluor-1-[(fluordiisopropylsilyl)amino]-3,3-diisopropylidisiloxan (10): Sdp. 95°C/0.01 mbar, Ausb. 5.3 g (60%). — MS: m/z (%) = 396 (5) $[\text{M} - \text{CHMe}_2]^+$, 382 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. — IR (kapillar): 3350 cm^{-1} (NH). — ^{13}C -NMR: δ = 13.70 SiCC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 16.5 Hz), 13.91 SiCC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 16.3 Hz), 17.13 SiCC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 2.2 Hz), 17.34 $\text{Si}(\text{CC}_2)_2$, 17.67 SiCC_2 , 21.18 SiCC_3 , 28.11 SiCC_3 . — ^{19}F -NMR: δ = 10.0 FSiNH ($^2J_{\text{HF}}$ = 8 Hz), 16.7 FSiO . — ^{29}Si -NMR: δ = -14.4 FSiO (J_{SiF} = 301.4 Hz), -8.1 SiCMe_3 , 3.4 FSiN (J_{SiF} = 294.1 Hz).

1,1-Di-tert-butyl-1-[(difluorisopropylsilyl)amino]-3-fluor-3,3-diisopropylidisiloxan (11): Sdp. 75°C/0.01 mbar, Ausb. 5.2 g (63%). — MS: m/z (%) = 372 (2) $[\text{M} - \text{CHMe}_2]^+$, 358 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. — IR (kapillar): 3360 cm^{-1} (NH). — ^{13}C -NMR: δ = 11.16 $\text{NHSiF}_2\text{CC}_2$ ($^2J_{\text{CF}}$ = 20.9 Hz), 12.97 $\text{OSiF}(\text{CC}_2)_2$ ($^2J_{\text{CF}}$ = 16.4 Hz), 16.44 OSiFCC_2 , 16.82 NSiF_2CC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 1.4 Hz), 16.97 OSiFCC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 1.2 Hz), 20.71 SiCC_3 , 27.6 SiCC_3 ($^2J_{\text{CF}}$ = 0.7 Hz). — ^{19}F -NMR: δ = 14.6 OSiF ($^6J_{\text{FF}}$ = 1.4 Hz), 24.7 HNSiF_2 ($^2J_{\text{HF}}$ = 6 Hz). — ^{29}Si -NMR: δ = -34.62 NSiF_2 (J_{SiF} = 280.6 Hz), -13.65 OSiF (J_{SiF} = 302.0 Hz), -8.4 SiCMe_3 .

1-[[Bis(trimethylsilyl)amino]fluormethylsilylamino]-1,1-di-tert-butyl-3-fluor-3,3-diisopropylidisiloxan (12): Sdp. 120°C/0.01 mbar, Ausb. 4.8 g (45%). — MS: m/z (%) = 513 (18) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 485 (12) $[\text{M} - \text{CHMe}_2]^+$, 471 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. — IR (kapillar): 3345 cm^{-1} (NH). — ^{13}C -NMR: δ = 2.78 FSiCH_3 ($^2J_{\text{CF}}$ = 26.9 Hz), 4.43 FSiNSiC_3 ($^4J_{\text{CF}}$ = 2.1 Hz), 13.34 OSiFCC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 16.5 Hz), 13.41 OSiFCC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 16.5 Hz); 17.02, 17.24 OSiFCC_2 , 20.80, 20.86 OSiCC_3 , 27.87 OSiCC_3 . — ^{19}F -NMR: δ = 16.13 OSiFCHMe_2 ($^6J_{\text{FF}}$ = 1.1 Hz), 49.78 NHSiFMe . — ^{29}Si -NMR: δ = -19.5 SiFNH (J_{SiF} = 261.3 Hz), -14.5 OSiF (J_{SiF} = 301.4 Hz), -9.4 SiCMe_3 , 2.8 NSiMe_3 ($^2J_{\text{SiF}}$ = 4.7 Hz).

1,1-Di-tert-butyl-3,3-difluor-1-[(fluordiisopropylsilyl)amino]-3-isopropylidisiloxan (13): Sdp. 76°C/0.01 mbar, Ausb. 1.7 g (20%). — MS: m/z (%) = 372 (2) $[\text{M} - \text{CHMe}_2]^+$, 358 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. — IR (kapillar): 3370 cm^{-1} (NH). — ^{19}F -NMR: δ = 7.4 HNSiF ($^2J_{\text{HF}}$ = 6 Hz), 22.3 OSiF_2 ($^6J_{\text{FF}}$ = 1.9 Hz). — ^{29}Si -NMR: δ = -63.08 OSiF_2 (J_{SiF} = 281.9 Hz), -5.61 SiCMe_3 , 4.18 FSiCHMe_2 (J_{SiF} = 294.6 Hz).

1-[[Bis(trimethylsilyl)amino]-3,3-di-tert-butyl-1-fluor-3-[(fluordiisopropylsilyl)amino]-1-methylidisiloxan (14): Sdp. 121°C/0.01 mbar, Ausb. 1.7 g (16%). — MS: m/z (%) = 513 (10) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 471 (42) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. — ^{13}C -NMR: δ = 1.14 FSiCH_3 ($^2J_{\text{CF}}$ = 26.2 Hz), 4.38 FSiNSiC_3 ($^4J_{\text{CF}}$ = 2.3 Hz), 13.92 NSiFCC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 16.1 Hz), 14.05 NSiFCC_2 ($^2J_{\text{CF}}$ = 16.1 Hz), 17.39, 17.70 NSiFCC_2 , 20.99, 21.14 SiCC_3 ; 28.05, 28.15 SiCC_3 . — ^{19}F -NMR: δ = 9.25 FSiNH ($^2J_{\text{HF}}$ = 8.4, $^6J_{\text{FF}}$ = 1.5 Hz), 48.08 OSiFMe . — ^{29}Si -NMR: δ = -39.4 OSiF (J_{SiF} = 256.6 Hz), -7.3 SiCMe_3 , 3.0 FSiNH (J_{SiF} = 293.2), 3.4 SiMe_3 ($^2J_{\text{SiF}}$ = 5.4 Hz).

Oxa-aza-disilacyclobutane 15, 16: 10 mmol **8** bzw. **10** werden in 50 ml *n*-Hexan und 2 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. in *n*-Hexan) lithiiert. Nach Zugabe katalytischer Mengen eines Difluorsilans wird ca. 2 h zum Sieden

erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Verbindungen **15** und **16** werden durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt.

2,2,4,4-Tetra-tert-butyl-3-(trimethylsilyl)-1-oxa-3-aza-2,4-disilacyclobutan (15): Schmp. 100°C , Ausb. 2.3 g (60%). – MS: m/z (%) = 372 (2) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 330 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^-$. – ^1H -NMR: $\delta = 0.18$ SiMe₃, 1.21 CMe₃. – ^{13}C -NMR: $\delta = 4.4$ SiC₃, 23.6 SiCC₃, 30.4 SiCC₃. – ^{29}Si -NMR: $\delta = -6.1$ SiMe₃, 15.2 SiCCMe₃.

C₁₉H₄₅NOSi₃ (387.8) Ber. C 58.84 H 11.70
Gef. C 58.49 H 11.56

2,2-Di-tert-butyl-3-(fluordiisopropylsilyl)-4,4-diisopropyl-1-oxa-3-aza-2,4-disilacyclobutan (16): Schmp. 110°C , Ausb. 2.6 g (62%). – MS (FJ-Messung): m/z (%) = 419 M⁺. – ^{13}C -NMR: $\delta = 16.13$ FSiCC₂ ($^2J_{\text{CF}} = 16.7$ Hz), 17.43 OSiCC₂, 17.65 FSiCC₂ ($^3J_{\text{CF}} = 2.2$ Hz), 18.04 Si(CC₂)₂, 18.07 Si-CC₂, 22.65 SiCC₃, 27.96 SiCC₃. – ^{19}F -NMR: $\delta = 14.17$. – ^{29}Si -NMR: $\delta = -2.8$ SiF ($J_{\text{Si,F}} = 277.1$ Hz), 12.4 OSiN ($^3J_{\text{Si,F}} = 2.7$ Hz), 14.7 OSiN ($^3J_{\text{Si,F}} = 1.0$ Hz).

C₂₀H₄₆FNOSi₃ (419.8) Ber. C 57.22 H 11.04
Gef. C 56.98 H 10.78

Lithiumsalze 9a, 14a: 10 mmol **9** bzw. **14** in 50 ml *n*-Hexan und 2 ml THF werden mit 10 mmol *n*-C₄H₉Li (15proz. in *n*-Hexan) lithiiert. Die Lithiumsalze kristallisieren bei Raumtemperatur nach ca. 24 h aus.

1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-1-fluor-3-(fluordiisopropylsilyl)lithioamino]disiloxan (9a): Schmp. 170°C , Ausb. 4.3 g (92%). – MS: m/z (%) = 410 (100) $[\text{M} - \text{Li}, - \text{C}_4\text{H}_9]^-$. – ^{13}C -NMR: $\delta = 16.82$ FSiCC₂ ($^2J_{\text{CF}} = 24.4$ Hz), 19.12 FSiCC₂, 19.32 FSiCC₂ ($^3J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz), 20.68 FSiCC₃ ($^2J_{\text{CF}} = 17.3$ Hz), 22.48 SiCC₃, 28.29, 30.32 SiCC₃. – ^{19}F -NMR: $\delta = 11.2$ FSiO, 16.1 FSiCC₂. – ^{29}Si -NMR: $\delta = -19.8$ SiCMe₃, -11.9 FSiCMe₃ ($J_{\text{Si,F}} = 302.9$ Hz, -8.2 FSiCHMe₂ ($J_{\text{Si,F}} = 248.6$ Hz)).

Kristallstrukturanalyse von 14a¹³⁾: Für die Datensammlung wurde ein $0.5 \times 0.6 \times 0.6$ mm großer Einkristall ausgewählt. Der äußerst luft- und wasserempfindliche Kristall wurde unter Argon in einer Kapillare montiert. Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) benutzt. Die Daten wurden bei Raumtemperatur gesammelt. Zur Verfeinerung wurden 3773 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ im Bereich $7^\circ < 2\theta < 50^\circ$ benutzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert [C–H-Abstand 96 pm,

H–C–H-Winkel 109.5° , $U(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$; $U_{\text{eq}}(\text{C}) = 1/3$ (Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)], die Wasserstoffatome der sekundären Kohlenstoffatome der Isopropyl-Gruppe mit den gleichen Parametern, jedoch mit $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.

Kristallographische Daten: Raumgruppe = *P1*, *Z* = 2; *a* = 905.1(5); *b* = 1231.0(8); *c* = 1620.7(7) pm; $\alpha = 83.25(4)^\circ$, $\beta = 83.11(4)^\circ$, $\gamma = 69.10(4)^\circ$; $V = 1.669$ nm³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.23$ mm⁻¹, $R = 0.0615$, $R_w = 0.0589$ [wobei $w^{-1} = (\sigma^2(F) + 0.0005 F^2)$].

Maximaler Peak der letzten Differenz-Fourier-Synthese 337 e nm⁻³. Maximales Tal der letzten Differenz-Fourier-Synthese 286 e nm⁻³. Anzahl der verfeinerten Parameter: 289.

CAS-Registry-Nummern

1: 106211-26-1 / 2: 106211-27-2 / 3: 106211-28-3 / 4: 106211-29-4 / 5: 102729-06-6 / 6: 106211-30-7 / 7: 106211-31-8 / 8: 106211-32-9 / 9: 106211-33-0 / 9a: 106211-41-0 / 10: 106211-34-1 / 11: 106211-35-2 / 12: 106211-36-3 / 13: 106211-37-4 / 14: 106211-38-5 / 14a: 106211-42-1 / 15: 106211-39-6 / 16: 106211-40-9 / ClSiMe₃: 75-77-4 / F₂SiCHMe₂: 421-65-8 / F₂Si(CHMe₂)₂: 426-05-1 / F₂Si(Me)₂N(SiMe₃)₂: 54882-28-9 / Cl₂Si(CHMe₂)₂: 7751-38-4

- ¹⁾ H. Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Teil I, Wiley Interscience, London 1970.
- ²⁾ R. P. Bush, C. A. Pearce, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 808.
- ³⁾ K. A. Andrianov, G. V. Kotrelov, V. V. Kazakova, N. A. Tebeneva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **233** (1977) 353 [*Chem. Abstr.* **87** (1977) 39578r].
- ⁴⁾ R. Rabet, U. Wannagat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **384** (1971) 114.
- ⁵⁾ U. Wannagat, F. Rabet, H.-J. Wismar, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 1429.
- ⁶⁾ H. W. Roesky, B. Kuhtz, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3958.
- ⁷⁾ O. Graalmann, U. Klingebiel, M. Meyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 872.
- ⁸⁾ P. Clare, D. B. Sowerby, J. Haiduc, *J. Organomet. Chem.* **236** (1982) 293.
- ⁹⁾ E. Egert, M. Haase, U. Klingebiel, C. Lensch, D. Schmidt, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 19.
- ¹⁰⁾ O. Graalmann, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2988.
- ¹¹⁾ D. Bentmann, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch., Teil B.* **36** (1981) 1356.
- ¹²⁾ R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) C 17.
- ¹³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52197, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[268;86]