

Zwei Wege zu Si-funktionellen Cyclosilazanen – Kristallstruktur des 1,3,6,8,10,12-Hexa-aza-2,4,5,7,9,11-hexa- sila-dispiro[4.1.4.1]dodecan

SUSANNE BARTHOLMEI, UWE KLINGEBIEL*, GEORGE M. SHELDRIK und
DIETMAR STALKE

Göttingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Amino-chlorsilane $[\text{RSiCl}_2\text{NHCMe}_3]$, $\text{R} = \text{Cl}$ (1), H (2) werden durch die Reaktion der Chlorsilane mit LiNHCMe_3 erhalten. $\text{HSiCl}_2\text{N}(\text{iso-Bu})\text{SiMe}_3$ (3) entsteht in der Reaktion von HSiCl_3 mit $\text{LiN}(\text{iso-Bu})\text{SiMe}_3$. HSiCl_3 reagiert mit $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ unter LiCl - und Me_3SiCl -Abspaltung zum Cyclodisilazan $[(\text{HSiCl}-\text{NCMe}_3)_2]$ (4). Neben $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{N}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ (5) ist $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{NHCMe}_3$ (6) das Hauptprodukt der Reaktion von Trichlorphenylsilan mit $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$. 3 verliert thermisch Me_3SiCl . Es entsteht das Cyclotrisilazan $[(\text{HSiCl}-\text{N}-\text{iso-Bu})_3]$ (7). 5 verliert thermisch iso-Butan unter Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SiCl}_2-\text{NH}-\text{SiMe}_3$ (8). 1, 2 und 6 reagieren mit $n\text{-C}_6\text{H}_9\text{Li}$ unter Butan- und LiCl -Abspaltung zu den Cyclodisilazanen $[(\text{RSiCl}-\text{NCMe}_3)_2]$, $\text{R} = \text{H}$ (4), Cl (9), C_6H_5 (10). 4 wird durch NaF zu $(\text{HSiF}-\text{NCMe}_3)_2$ (11) fluoriert. Die Alkohololyse von 4 führt zur Bildung von $[(\text{H}(\text{RO})\text{Si}-\text{NCMe}_3)_2]$, $\text{R} = \text{Me}$ (12), C_6H_5 (13), die Aminolyse zu $[(\text{H}(\text{R}_2\text{N})\text{Si}-\text{NCMe}_3)_2]$, $\text{R} = \text{Me}$ (14), C_2H_5 (15). Nur ein Chloratom von 4 wird in der Reaktion mit H_2NHCMe_3 substituiert (16). Mit Lithium reagiert 4 zum 1,3,6,8,10,12-Hexa-aza-2,4,5,7,9,11-hexasila-dispiro[4.1.4.1]-dodecan (17). Die Kristallstruktur von 17 wird mitgeteilt.

Two Ways to Si-functional Cyclosilanes — Crystal Structure of 1,3,6,8,10,12-Hexa-aza- 2,4,5,7,9,11-hexasila-dispiro[4.1.4.1]dodecan

Abstract. Amino-chlorosilanes $[\text{RSiCl}_2\text{NHCMe}_3]$, $\text{R} = \text{Cl}$ (1), H (2) are obtained in the reaction of the chlorosilanes with LiNHCMe_3 . $\text{HSiCl}_2\text{N}(\text{iso-Bu})\text{SiMe}_3$ (3) is formed in the reaction of HSiCl_3 and $\text{LiN}(\text{iso-Bu})\text{SiMe}_3$. HSiCl_3 reacts with $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ under LiCl and Me_3SiCl elimination to give the cyclodisilazane $[(\text{HSiCl}-\text{NCMe}_3)_2]$ (4). In addition to $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{N}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ (5), the main product of the reaction of trichloro-phenylsilane with $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ is $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{NHCMe}_3$ (6). 3 loses Me_3SiCl thermally, giving the cyclotrisilazane $[(\text{HSiCl}-\text{N}-\text{iso-Bu})_3]$ (7). 5 loses iso-butane thermally with formation of $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SiCl}_2-\text{NH}-\text{SiMe}_3$ (8). 1, 2 and 6 react with LiC_4H_9 under butane and LiCl elimination to give the cyclodisilazanes $[(\text{RSiCl}-\text{NCMe}_3)_2]$, $\text{R} = \text{H}$ (4), Cl (9), C_6H_5 (10). 4 is fluorinated to $(\text{HSiF}-\text{NCMe}_3)_2$ (11) by NaF . The alcoholysis of 4 leads to the formation of $[(\text{H}(\text{RO})\text{Si}-\text{NCMe}_3)_2]$, $\text{R} = \text{Me}$ (12), C_6H_5 (13), the aminolysis to $[(\text{H}(\text{NR}_2)\text{Si}-\text{NCMe}_3)_2]$, $\text{R} = \text{Me}$ (14), C_2H_5 (15), only one chloro atom of 4 is substituted in the reaction with H_2NHCMe_3 (16). 4 reacts with lithium to give the 1,3,6,8,10,12-hexa-aza-2,4,5,7,9,11-hexasila-dispiro[4.1.4.1]dodecan (17), for which the crystal structure is reported.

Die Reaktion von Dichlorsilanen mit NH_3 ist eine klassische Methode der Cyclosilazan-Synthese [1]. Sie führt zu NH -funktionellen Ringen. Primäre Amine mit kleinen Alkylgruppen reagieren mit Dichlordimethylsilan zu Alkylamino-

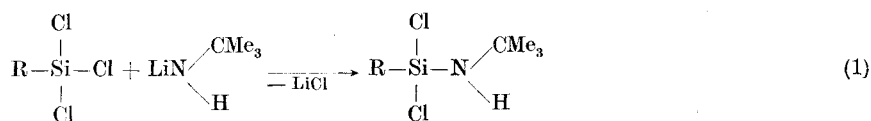
dimethylchlorsilanen, die bei Raumtemperatur instabil sind und sich weitgehend zu Alkylammoniumchloriden, 1,3-Dichlor-2-alkyl-tetramethyldisilazanen und 1-Chlor-3-alkylamino-2-alkyltetramethyldisilazanen zersetzen [2]. Mit zunehmender Substituentengröße werden Chlorsilylverbindungen primärer Amine kinetisch stabilisiert, so daß sie zur Darstellung Cl-funktioneller Cyclosilazane genutzt werden können.

Die beim Nachbarelement Phosphor in Reaktionen der Halogenide mit Alkalisalzen der Silylamine häufig mit der Salzabspaltung verbundene Halogen-trimethylsilylabspaltung führt je nach Stöchiometrie zur Bildung von (PN)-Ringen oder Iminophosphanen [3]. In der auf Halogensilane übertragenen Reaktion erfolgt weitgehend nur die Salzeliminierung. Es entstehen die acyclischen Verbindungen [3]. Mit zunehmender Größe des Amines wird jedoch auch Halogensilanabspaltung beobachtet, d. h. das primär gebildete (Trimethylsilylamino)-chlorsilan wird in diesem Fall sterisch destabilisiert, es entstehen die entsprechenden (SiN)-Ringe [4].

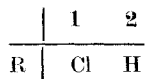
In dieser Arbeit werden zwei Wege für die Synthese Si-funktioneller (SiN)-Ringe vorgestellt und deren Reaktionsverhalten untersucht.

Ergebnisse

Im Gegensatz zur bekannten Aminolyse von Tri- oder Tetrachlorsilanen durch primäre Amine, die unter vollständiger Chlorsubstitution und/oder der Kondensation zu Cyclosilazanen verläuft, reagiert lithiiertes tert-Butylamin mit HSiCl_3 bzw. SiCl_4 zu den Aminodi- bzw. Aminotrichlorsilanen **1** und **2** (Gl. (1)).



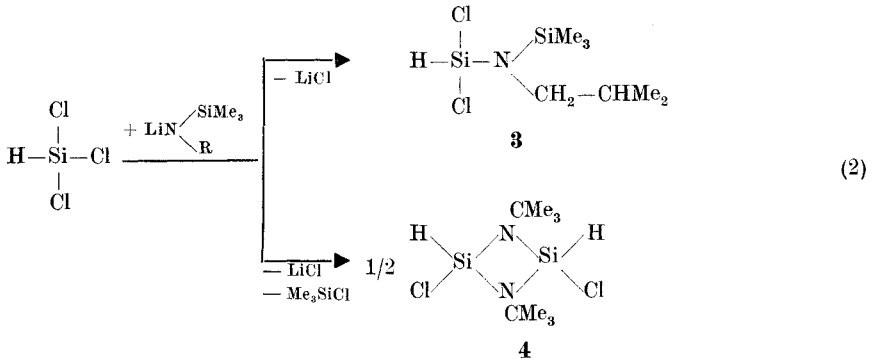
1, 2



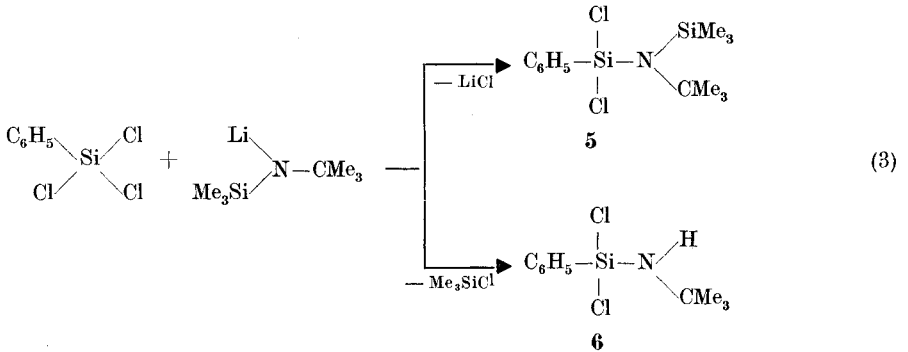
1 und **2** sind farblose Flüssigkeiten, die wider Erwarten keine Neigung zur Kondensation zeigen.

1977 wurde erstmals die thermische Halogen-trimethylsilan-Abspaltung aus Trimethylsilylamino-chlorsilanen zur Darstellung Si-funktioneller Cyclosilazane genutzt [4]. Die Substitutionsverbindungen sind zum Teil bereits derart instabil, daß sie im Gegensatz zu den NH-Verbindungen wie **2** nicht rein isoliert werden können. HSiCl_3 reagiert z. B. mit lithiiertem iso-Butyltrimethylsilylamin zu **3**

und mit lithiiertem tert-Butyltrimethylsilylamin zum Vierring **4** (Gl. (2)).

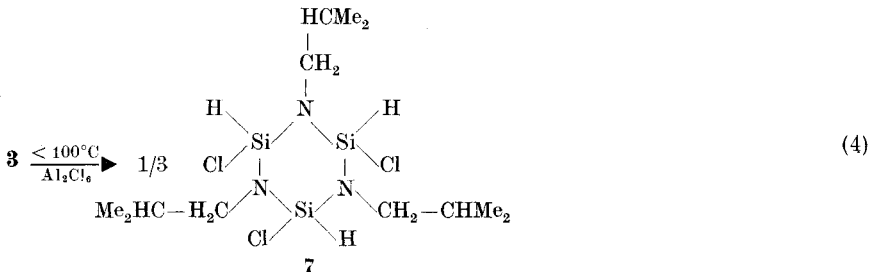


4 entsteht als destillativ nicht trennbares cis/trans-Isomerengemisch im Verhältnis 1:2. Außer vom Trimethylsilylamin ist die Produktbildung vom reagierenden Chlorsilan abhängig. Me_3SiCl_3 reagiert analog HSiCl_3 mit $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ in THF zum Cyclo-disilazan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ zur Substitutionsverbindung **5** als Nebenprodukt und zur NH-Verbindung **6** als Hauptprodukt (Gl. (3)).



6 entsteht unter Me_3SiCl -Abspaltung [5]. Der Aminwasserstoff wird vom Lösungsmittel geliefert.

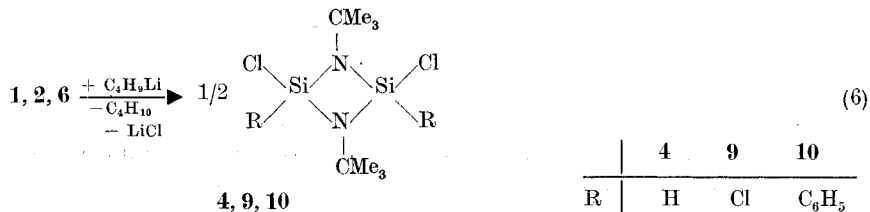
Wird **3** bei Normaldruck auf etwa 100°C erhitzt, tritt Me_3SiCl -Abspaltung unter Bildung des sechsgliedrigen Ringes **7** ein (Gl. (4)). Aluminiumtrichlorid katalysiert die Me_3SiCl -Abspaltung. Die Ringgröße wird beeinflusst vom Raumbedarf der Organylgruppe des Amins. Die tert-Butylgruppe verursacht die Bildung von Cyclo-disilazanen (Gl. (2)).



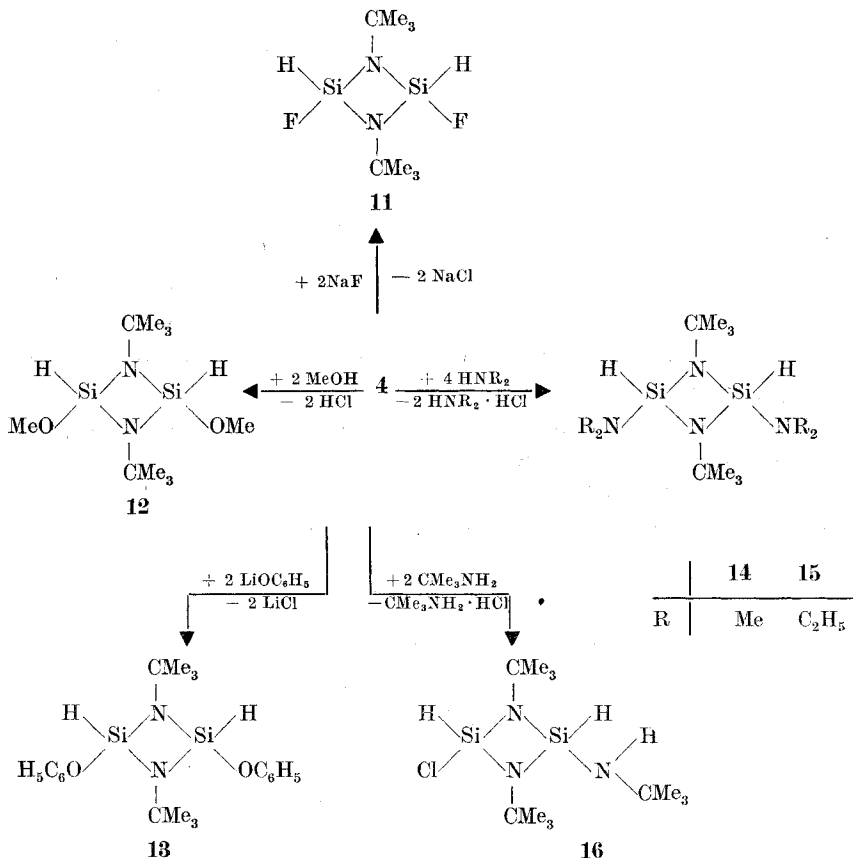
5 verliert thermisch iso-Buten. Es entsteht 8.



Für die Darstellung Si-funktionaler Cyclosilazane ist neben der Halogensilan-Abspaltung die Salzeliminierung die Methode der Wahl. 1, 2 bzw. 6 reagieren mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ zu C_4H_{10} , LiCl und den Vierringen 4, 9 und 10 (Gl. (6)).



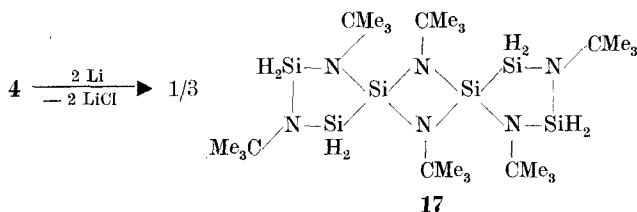
Das Schema 1 zeigt einige einfache Reaktionen, die am Cyclodisilazan 4 unter Erhalt des Vierringsystems durchgeführt wurden.



Schema 1

Die Chloratome werden durch Fluoratome in der Reaktion von **4** mit NaF in CH_3CN ersetzt. Durch Methanolyse entsteht **12** und in der Reaktion mit Lithiumphenolat **13**. Beide Chloratome von **4** werden durch Aminolyse von **4** mit Dimethyl- und Diethylamingruppen ersetzt. Die analoge Reaktion mit tert-Butylamin führt nur zum Austausch eines Chloratoms. Die Isomeren von **13** sind durch wiederholte Kristallisation aus n-Hexan trennbar.

Spiroverbindungen vier- und fünfgliedriger Si—N-Ringe sind in der Literatur bereits mehrfach beschrieben [6]. Wir stellen hier die Synthese einer fünf-vier-fünfgliedrigen Spiroverbindung durch Reaktion von **4** mit elementarem Lithium vor, die unter Si—Si-Bindungsknüpfung und Expansion zweier Vierringe verläuft.



Spektroskopische Untersuchungen

Zur Strukturaufklärung der Verbindungen **1**—**17** wurden außer den Elementaranalysen, NMR- und Massenspektren herangezogen. Die Molekulargewichte wurden massenspektroskopisch bestimmt.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter sind in Tab. 1 verzeichnet. Die cis- und trans-Isomeren von **11** treten in den ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren als AA'XX'-Typ auf (Abb. 1).

Die ^{19}F -NMR-Spektren der Isomeren von **11** (X-Teil) zeigen das gleiche Aufspaltungsmuster.

Von **17** wurden durch Kristallisation aus Benzol röntgentaugliche Einkristalle erhalten.

Kristallstruktur von **17**. **17** kristallisiert in farblosen Prismen in der Raumgruppe $P2_1/n$. Der Spirocyclus besteht aus einem zentralen Si—N-Vierring und aus zwei dazu senkrecht stehenden $\text{Si}_3\text{—N}_2$ -Fünfringen. Im Schwerpunkt des Vierringes befindet sich ein Inversionszentrum. Die Si—N-Bindungen im Vierring (173,3(4) pm bzw. 173,7(4) pm) sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Die Si—N-Bindungslängen im Fünfring variieren von 171,2(4) pm (Si(3)—N(2)) bis 174,1(3) pm (Si(1)—N(1)), liegen aber damit im normalen Bereich für Cyclosilazane. Die Si—Si-Bindungslänge ist mit 233,1(2) pm vergleichbar mit den Si—Si-Abständen in anderen Spirocyclen [7]. Die N(3)—C(3)-Bindung

Tabelle 1 Chemische Verschiebungen der Verbindungen 1–17

Lfd. Nr.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	J_{HSi} [Hz], J_{HH} [Hz]
1	1,33 CH ₃ 2,15 NH	32,39 CC ₂ 51,79 CC ₃	-30,00	
2	1,29 CH ₃ 5,61 SiH		-26,03	$^3J_{\text{HSiNH}} = 4,5$
3	0,21 SiCH ₃ 0,88 CCH ₃ 1,80 CH 2,79 CH ₂ 5,6 SiH		-19,85 SiH 10,58 SiCH ₃	$^3J_{\text{HH}} = 7,2$
cis-4	1,28 CH ₃ 5,87 SiH	33,03 CC ₂ 50,83 NC	-33,37	$J_{\text{HSi}} = 301$ $^2J_{\text{HSi}} = 5,5$
trans-4	1,27 CH ₃ 5,74 SiH	33,0 CC ₃ 506,1 NC	-37,87	$J_{\text{HSi}} = 303$
5	0,36 SiCH ₃ 1,48 CCH ₃		-13,00 SiCl 5,90 SiCH ₃	
6	1,25 CH ₃ 1,89 NH		-16,81	
7	0,94 CH ₃ 1,88 CH 2,89 CH ₂ 5,23 SiH		-20,99	
8	0,16 CH ₃		-11,44 SiCl 7,58 SiMe ₂	
9		32,47 CC ₂ 52,98 NC	-43,35	
cis-10	1,11 CH ₃		-24,04	
trans-10	1,05 CH ₃		-25,31	
cis-11	1,22 CH ₃ 5,26 SiH	33,38 CC ₂ 49,70 NC	-44,00	$^4J_{\text{(HSiNSiH)}} = 5,58$
trans-11	1,23 CH ₃ 4,99 SiH	33,65 CC ₂ 49,68 NC	-51,15	$^4J_{\text{(HSiNSiH)}} = 1,27$
cis-12	1,21 CCH ₃ 3,52 OCH ₃ 5,00 SiH	32,71 OC 33,31 CC ₂ 48,76 NC	-45,00	
trans-12	1,22 CCH ₃ 3,59 OCH ₃ 4,75 SiH	32,96 OC 33,62 CC ₂ 48,91 NC	-50,55	
cis-13	1,15 CCH ₃ 5,39 SiH 6,85–7,06 C ₆ H ₅	33,23 CC ₂ 49,68 NC 119,71 3,5-C ₆ 122,04 4-C ₆ 129,47 2,6-C ₆ 154,12 O-C	-48,84	
trans-13	1,19 CH ₃ 5,16 SiH 6,8–7,4 C ₆ H ₅	33,03 CC ₂ 48,82 NC 119,81 3,5-C ₆ 121,37 4-C ₆ 129,26 2,6-C ₆ 154,40 OC	-54,70	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	J_{HSi} [Hz], J_{HF} [Hz]	
cis-14	1,09 CCH ₃	33,14 CC ₂	-38,48		
	2,49 NCH ₃	35,78 NC ₂			
	4,87 SiH	49,33 NC			
trans-14	1,14 CCH ₃	33,44 CC ₂	-43,00		
	2,56 NCH ₃	36,11 NC ₂			
	4,62 SiH	48,66 NC			
cis-15	1,09 CH ₂ CH ₃		-39,70		
	1,21 C(CH ₃) ₂				
	2,93 CH ₂				
	4,88 SiH				
trans-15	1,06 CH ₂ CH ₃		-44,96		
	1,16 C(CH ₃) ₂				
	2,98 CH ₂				
	4,64 SiH				
cis-16	1,27 C(CH ₃) ₂	33,50 CC ₂	-47,11 SiN	³ J _{HSiNH} = 4,5 ⁴ J _{HSiNSiH} = 4,5	
	1,29 NHC(CH ₃) ₂	33,60 NHCC ₂	-37,09 SiCl		
	5,04 SiH ₂ NH	50,0 CC ₂			
	5,73 SiHCl	50,2 NHC			
trans-16	1,27 C(CH ₃) ₂	33,50 CC ₂	-51,49 SiNH	³ J _{HSiNH} = 3,7	
	1,29 NHC(CH ₃) ₂	33,60 NHCC ₂	-42,01 SiHCl		
	4,85 SiH ₂ NH	50,0 CC ₂			
	5,61 SiHCl	50,2 NHC			
17		30,59 } CC ₂	-59,4 } SiH ₂		
		32,04 } CC ₂	-35,72 } SiH ₂		
		34,36 } CC ₂	-32,18 } SiH ₂		
		51,24 } CC ₃			
		52,12 } CC ₃			
		56,66 } CC ₃			
	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	J_{HF} [Hz]	J_{FF} [Hz]	J_{SiF} [Hz]	J_{CF} [Hz]
cis-11	39,45	² J = 110,12	13,75	J = 317,6	³ J = 1,81
		⁴ J = -1,53		³ J = 8,1	⁴ J = 0,73
trans-11	48,41	² J = 108,59	1,27	326,7	³ J = 1,41
		⁴ J = 11,63			⁴ J = 0,67

liegt in der Ebene des planaren Vierrings. Beide tert.-Butylgruppen stehen ideal gestaffelt zueinander. Zwei Methylgruppen eines tert.-Butyl-Substituenten der Fünfringe (C(11) und C(11')) stehen oberhalb und unterhalb des Si-N-Vier-rings.

Alle Bindungslängen und -winkel sind den Tab. 2 u. 3 zu entnehmen.

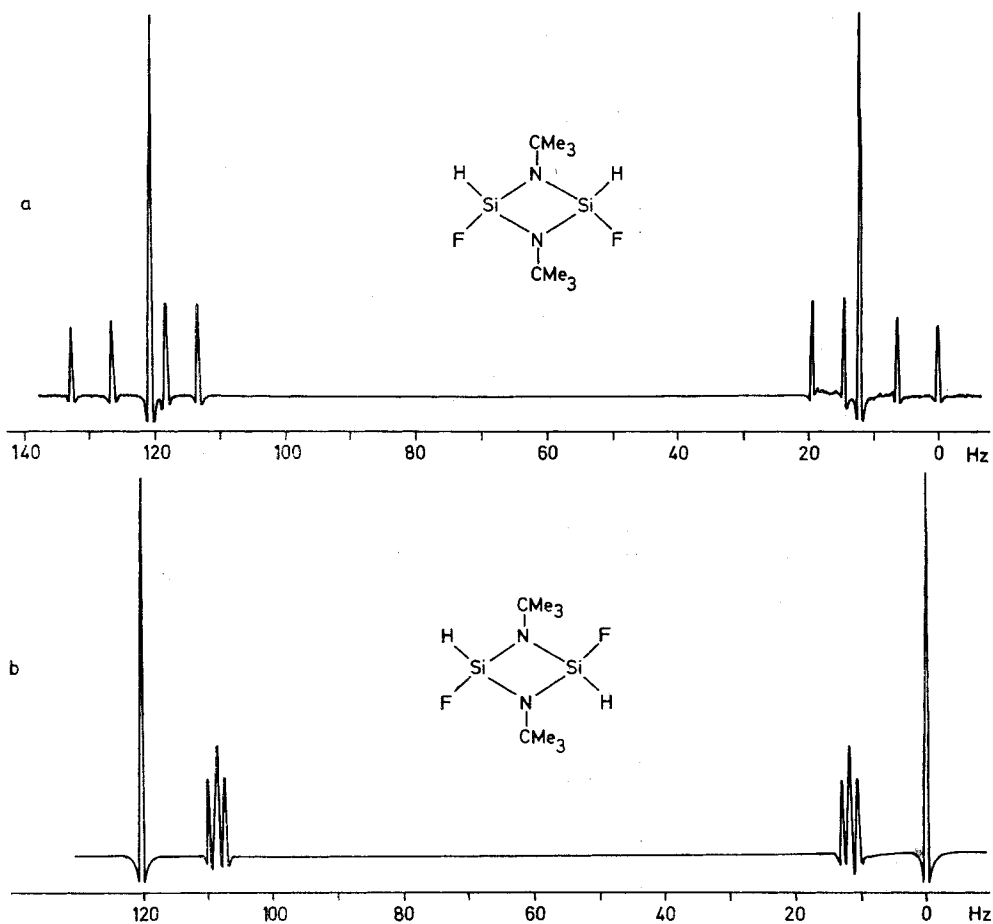


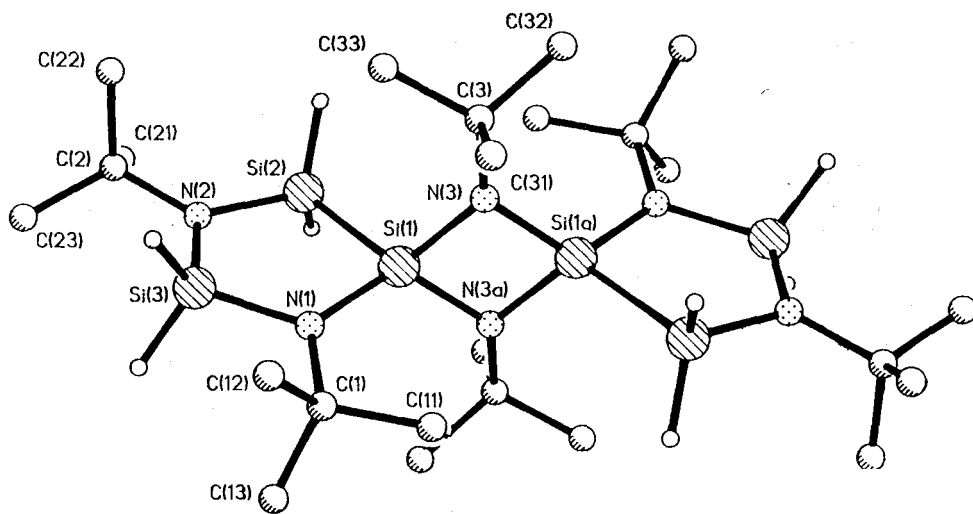
Abb. 1 a) ^1H -NMR-Spektrum von *cis*-**11** (A-Teil); b) ^1H -NMR-Spektrum von *trans*-**11** (A-Teil)

Tabelle 2 Bindungslängen (pm) von **17**

Si(1)—Si(2)	233,1(2)	Si(1)—N(1)	174,1(3)
Si(1)—N(3)	173,7(4)	Si(1)—Si(1a)	253,3(3)
Si(1)—N(3a)	173,3(4)	Si(2)—N(2)	172,7(4)
Si(3)—N(2)	171,2(4)	Si(3)—N(1)	173,7(4)
N(2)—C(2)	149,4(7)	N(1)—C(1)	152,8(6)
C(1)—C(11)	152,5(7)	C(1)—C(12)	153,4(7)
C(1)—C(13)	152,4(7)	C(2)—C(21)	153,2(8)
C(2)—C(22)	152,8(9)	C(2)—C(23)	152,1(8)
N(3)—C(3)	146,9(6)	N(3)—Si(1a)	173,3(4)
C(3)—C(31)	152,4(7)	C(3)—C(32)	152,9(8)
C(3)—C(33)	150,6(8)		

Tabelle 3 Bindungswinkel (°) von **17**

Si(2)–Si(1)–N(1)	96,7(1)	Si(2)–Si(1)–N(3)	116,7(1)
N(1)–Si(1)–N(3)	120,2(2)	Si(2)–Si(1)–Si(1a)	128,0(1)
N(1)–Si(1)–Si(1a)	135,3(1)	N(3)–Si(1)–Si(1a)	43,1(1)
Si(2)–Si(1)–N(3a)	116,7(1)	N(1)–Si(1)–N(3a)	122,3(2)
N(3)–Si(1)–N(3a)	86,2(2)	Si(1)–Si(2)–N(2)	99,4(1)
N(2)–Si(3)–N(1)	110,3(2)	Si(2)–N(2)–Si(3)	115,8(2)
Si(2)–N(2)–C(2)	122,2(3)	Si(3)–N(2)–C(2)	121,2(3)
Si(1)–N(1)–Si(3)	116,5(2)	Si(1)–N(1)–C(1)	127,4(3)
Si(3)–N(1)–C(1)	115,9(3)	N(1)–C(1)–C(11)	111,1(4)
N(1)–C(1)–C(12)	109,8(4)	N(1)–C(1)–C(13)	110,0(4)
N(2)–C(2)–C(21)	108,9(4)	N(2)–C(2)–C(22)	108,8(4)
N(2)–C(2)–C(23)	111,9(4)	Si(1)–N(3)–C(3)	132,7(3)
Si(1)–N(3)–Si(1a)	93,8(2)	C(3)–N(3)–Si(1a)	133,2(3)
N(3)–C(3)–C(31)	113,1(4)	N(3)–C(3)–C(32)	110,7(4)
N(3)–C(3)–C(33)	110,1(4)		

Abb. 2 Molekülstruktur von **17**

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Inertgas durchgeführt. Die dargestellten Verbindungen sind farblos. Elementaranalysen s. Tab. 4. **1–16** destillieren ohne Zersetzung. NMR-Spektren (30%ige Lösungen in CDCl_3 ; TMS, C_6F_6 int.); Bruker WP 80 SY bzw. AM 250 Kernresonanzgeräte. Massenspektren CH5-Spektrometer, Varian. IR-Spektren Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325.

Kristallstrukturuntersuchung. Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71,069 \text{ pm}$) benutzt. Es wurden 2338 Reflexe im Bereich $7^\circ < 2\theta < 45^\circ$ bei Raumtemperatur gemessen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL) gelöst. Zur Verfeinerung wurden 1526 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$

benutzt. Die Methylwasserstoffatome wurden gemäß ihrer idealen Geometrie positioniert (C—H-Abstand 96 pm, H—C—H-Winkel 109,9°, $U(H) = 1,5 \underline{U}_{eq}(C)$, wobei $\underline{U}_{eq}(C) = 1/3$ der Spur des orthogonalen \underline{U}_{ij} -Tensors). Analoges gilt für die Si—H-Wasserstoffatome. Die Si—H-Bindung wurde auf 140 pm gesetzt, da Si—H-Bindungen im Röntgenbeugungsexperiment etwas kürzer erscheinen als im Elektronenbeugungsexperiment [8]. Für den Thermalparameter gilt $U(H) = 1,2 \underline{U}_{eq}(Si)$.

Kristallographische Daten

Raumgruppe: P2 ₁ /n	V	1,8015 nm ³
Z	2	$\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0,248 mm ⁻¹
a	902,3(4) pm	R 0,0599
b	1189,6(2) pm	R _w 0,0487
c	1691,2(3) pm	w ⁻¹ ($\sigma^2(F) + gF^2$)
β	97,09(3)°	g 0,000366 (optimiert)

Tabelle 4 Elementaranalysen der Verbindungen 1–17

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgewicht		% C		% H	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	C ₄ H ₁₀ Cl ₃ NSi	206,57	190 [M—CH ₃] ⁺	23,26	23,05	4,88	4,72
2	C ₄ H ₁₁ Cl ₂ NSi	172,13	171	27,91	27,73	6,44	6,41
3	C ₇ H ₁₉ Cl ₂ NSi ₂	244,31	243	34,41	34,29	7,84	7,68
4	C ₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ Si ₂	271,34	270	35,41	35,19	7,43	7,27
5	C ₁₂ H ₂₂ Cl ₂ NSi ₂	320,41	319	48,73	48,61	7,24	7,11
6	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ NSi	248,26	247	48,38	48,22	6,09	5,93
7	C ₁₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₃ Si ₃	407,00	405	35,41	35,24	7,43	7,28
8	C ₉ H ₁₈ Cl ₂ NSi ₂	264,30	263	40,90	40,70	5,72	5,51
9	C ₈ H ₁₈ Cl ₁ N ₂ Si ₂	340,23	338	28,24	28,07	5,33	5,14
10	C ₂₀ H ₂₈ Cl ₂ N ₂ Si ₂	423,53	422	56,72	56,58	6,66	6,53
11	C ₈ H ₂₀ F ₂ N ₂ Si ₂	238,43	238	40,30	40,16	8,46	8,32
12	C ₁₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ Si ₂	262,50	262	45,76	45,63	9,98	9,79
13	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₂ Si ₂	386,64	386	62,13	61,88	7,82	7,63
14	C ₁₂ H ₃₂ N ₄ Si ₂	288,58	288	49,95	49,78	11,18	11,02
15	C ₁₄ H ₄₀ N ₄ Si ₂	344,47	344	55,79	55,54	11,70	11,49
16	C ₁₂ H ₃₀ ClN ₂ Si	308,01	307	46,79	46,51	9,82	9,58
17	C ₂₄ H ₄₂ N ₆ Si ₄	603,31	602	47,78	47,58	10,36	10,05

Verbindungen 1–6. 0,2 mol LiNHCM₃ (**1**, **2**), LiN(CH₂CHMe₂)SiMe₃ (**3**) bzw. LiN(CMe₃)SiMe₃ in 100 ml n-Hexan und 20 ml THF werden langsam unter Rühren bei 0°C zu einer Lösung des jeweiligen Chlorsilans in 100 ml n-Hexan und 20 ml THF getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h am Rückfluß erhitzt und das Rohprodukt von den Lösungsmitteln und dem ausgefallenen LiCl abgetrennt. 1–6 werden destillativ gereinigt. **5** kristallisiert nach der Destillation aus und wird aus n-Hexan umkristallisiert.

tert-Butylamino-trichlorsilan 1. Ausb. 36,7 g (98%); Sdp. 41°C/6 mbar; MS m/e = 190 (100) [M—Me]⁺; IR (kapillar) 3390 cm⁻¹ (NH).

tert-Butylamino-dichlorsilan 2. Ausb. 15,4 g (45%); Sdp. 45°C/50 mbar; MS m/e = 171 (35) [M⁺], 156 (100) [M—Me]⁺; IR (kapillar) 3395 cm⁻¹ (NH), 2235 cm⁻¹ (SiH).

Isobutyl(trimethylsilyl)amino-dichlorsilan 3. Ausb. 21,0 g (43%); Sdp. 89°C/18 mbar; MS m/e = 243 (3) [M⁺], 200 (100) [M—C₃H₇]⁺; IR kapillar) 2240 cm⁻¹ (SiH).

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dichlor-2,4-dihydrido-cyclodisilazan 4. Ausb. 26,6 g (87%); Sdp. 32°C/0,01 mbar; MS m/e = 270 (2) [M⁺], 255 (100) [M—Me]⁺; IR (kapillar) 2200 cm⁻¹ (SiH).

tert-Butyl(trimethylsilyl)amino-dichlor-phenylsilan 5. Ausb. 18,6 g (29%); Sdp. 105°C/0,01 mbar; Schmp. 64°C; MS $m/e = 319$ (100) $[M^+]$.

tert-Butylamino-dichlor-phenylsilan 6. Ausb. 29,7 g (60%); Sdp. 60°C/0,01 mbar; MS $m/e = 247$ (5) $[M^+]$, 232 (100) $[M-Me]^+$; IR (kapillar) 3385 cm^{-1} (NH).

1,3,5-Tri-iso-butyl-2,4,6-trichlor-2,4,6-trihydrocyclotrisilazan 7. 0,1 mol **3** und 0,1 g Al_2Cl_6 werden ohne Lösungsmittel etwa 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das abgespaltene Me_3SiCl im Vakuum abgezogen und **7** durch Kristallisation aus n-Hexan gereinigt. Ausb. 7,3 g (54%); MS $m/e = 405$ (100) $[M^+]$; IR (Nujol) 2205 cm^{-1} (SiH).

(Trimethylsilyl)amino-dichlor-phenylsilan 8. Darstellung analog **7** und **5** Reinigung destillativ. Ausb. 19,0 g (72%); MS $m/e = 263$ (100) $[M^+]$; IR (kapillar) 3370 cm^{-1} (NH).

Verbindungen 9 und 10

In eine Lösung von 0,1 mol **1** bzw. **6** wird die äquimolare Menge $LiCMe_3$ (**1**) (15% in n-Pentan) bzw. $Li-C_4H_9$ (**6**) (15%ig in n-Hexan) getropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, das ausgefallene $LiCl$ abgefrittet und die Cyclodisilazane aus n-Hexan umkristallisiert.

1,3-Di-tert-butyl-2,2,4,4-tetrachlor-cyclodisilazan 9. Ausb. 8,8 g (52%); Schmp. 106°C; MS $m/e = 338$ (60) $[M^+]$.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dichlor-2,4-diphenylcyclodisilazan 10. Ausb. 14,3 g (67%); Schmp. 104°C; MS $m/e = 422$ (10) $[M^+]$, 407 (100) $[M-Me]^+$.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-difluor-2,4-dihydrocyclodisilazan 11. 0,05 mol **4** werden mit einer Aufschlammung von 0,11 mol NaF in 50 ml CH_3CN 4 h am Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel angezogen und **11** destillativ gereinigt.

Ausb. 5,9 g (42%); Sdp. 72°C/20 mbar; MS: $m/e = 238$ (2) $[M^+]$, 223 (100) $[M-Me]^+$; IR (kapillar): 2205 cm^{-1} (SiH).

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dihydro-2,4-dimethoxy-cyclodisilazan 12. Zu einer Lösung von 0,05 mol **4** und 0,1 mol Et_3N in 100 ml n-Hexan werden unter Rühren 0,1 mol MeOH getropft. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, $Et_3N \cdot HCl$ abgefrittet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. **12** wird destillativ gereinigt.

Ausb. 7,4 g (57%); Sdp. 25°C/0,01 mbar; MS $m/e = 262$ (3) $[M^+]$, 247 (100) $[M-Me]^+$.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dihydro-2,4-diphenoxy-cyclodisilazan 13. 0,01 mol **4** in 50 ml n-Hexan wird mit 0,02 mol $LiOC_6H_5$ in 50 ml THF versetzt und 20 min unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog **12**. cis **13** kristallisiert aus n-Hexan aus, trans **13** wird destillativ gereinigt.

cis **13**. Ausb. 1,2 g (31%); Schmp. 112°C; MS $m/e = 386$ (100) $[M^+]$; trans **13**. Ausb. 1,7 g (45%); Sdp. 100°C/0,01 mbar; MS: $m/e = 386$ (36) $[M^+]$, 329 (48) $[M-C_4H_9]^+$

Verbindungen 14–16

0,05 mol **4** in 100 ml n-Hexan werden bei -15°C (**14**) bzw. 20°C (**15**, **16**) mit 0,2 mol des jeweiligenamins versetzt. Aufarbeitung und Reinigung erfolgt analog **12**.

1,3-Bis(dimethylamino)-2,4-di-tert-butyl-1,3-dihydrocyclodisilazan 14. Ausb. 8,5 g (59%); Sdp. 40°C/0,01 mbar; MS: $m/e = 288$ (6) $[M^+]$, 273 (100) $[M-Me]^+$; IR (kapillar) 2140 cm^{-1} (SiH).

1,3-Bis(diethylamino)-2,4-di-tert-butyl-1,3-dihydrocyclodisilazan 15. Ausb. 9,1 g (53%); Sdp. 65°C/0,01 mbar; MS $m/e = 344$ (8) $[M^+]$, 329 (100) $[M-Me]^+$; IR (kapillar) 2130 cm^{-1} (SiH);

1-tert-Butylamino-2,4-di-tert-butyl-3-chlor-1,3-dihydrocyclo-disilazan 16. Ausb. 9,4 g (61%); Sdp. 65°C/0,01 mbar; MS m/e = 307 (2) [M]⁺, 292 (100) [M-Me]⁺; IR (kapillar) 2180 cm⁻¹ (SiH), 3380 cm⁻¹ (NH).

1,3,6,8,10,12-Hexa-tert-butyl-2,2,4,4,9,9,11,11-octahydrido-1,3,6,8,10,12-hexa-aza-2,4,5,7,9,11-hexasila-dispiro[4.1.4.1]-dodecan 17. Zu 0,08 mol Li-Pulver in 50 ml THF werden unter Rühren und Eisbadkühlung langsam 0,04 mol **4** getropft. Die Reaktion verläuft exotherm. Nach Abtrennen des ausgefallenen LiCl wird **17** aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 1,9 g (24%); Schmp. 273°C; MS m/e = 602 (4) [M]⁺, 587 (38) [M-Me]⁺, 585 (100); IR (kapillar) 2110, 2160 cm⁻¹ (SiH).

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

Literatur

- [1] WANNAGAT, U.: Chemiker Ztg. **97** (1973) 105.
- [2] WANNAGAT, U.; SCHREINER, G.: Mh. Chem. **96** (1965) 1895.
- [3] HARRIS, D. H.; LAPPERT, M. F.: J. Organomet. Chem. Library **2** (1976) 13.
- [4] KLINGEBIEL, U.; NEEMANN, J.; MELLER, A.: Z. anorg. allg. Chem. **429** (1977) 63.
- [5] WANNAGAT, U.: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **6** (1964) 225.
- [6] SCHLINGMANN, M.; WANNAGAT, U.: Z. anorg. allg. Chem. **429** (1977) 74.
- [7] WANNAGAT, U.; KLEMKE, S.; MOOTZ, D.; RESKI, H. D.: J. Organomet. Chem. **178** (1979) 83.
- [8] GLIDEWELL, C.; ROBIETTE, A. G.; SHELDRIK, G. M.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 931.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1987.

Anschr. d. Verf.: S. BARTHOLMEI, Prof. Dr. U. KLINGEBIEL, Prof. Dr. G. M. SHELDRIK,
D. STALKE, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen