

Von 1,5-funktionellen Trisiloxanen zu (SiO)₄-, [Si(OSiN)₂Si]- und [O(SiOsi)₂N]-Ringen

From 1,5-Functional Trisiloxanes to (SiO)₄-, [Si(OSiN)₂Si]-, and [O(SiOsi)₂N]-Rings

Dieter Schmidt-Bäse und Uwe Klingebiel*

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

Z. Naturforsch. **44b**, 395–401 (1989); eingegangen am 16. Dezember 1988/23. Januar 1989

Silanolates, Siloxanes, Aminosiloxanol Eight-Membered Rings, Crystal Structure

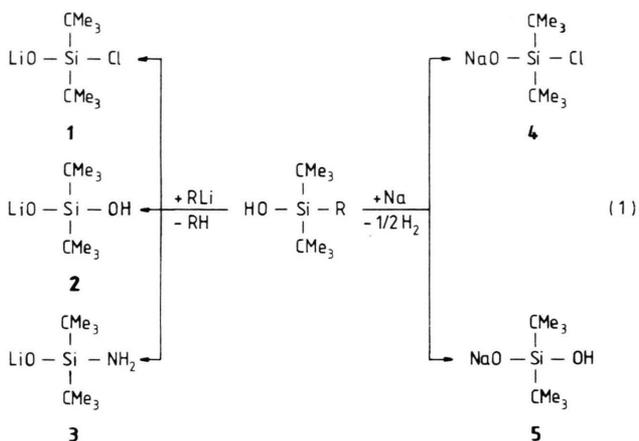
Compounds of the general formula (CMe₃)₂Si(R)OH, (R = Cl, OH, NH₂) react with *n*-C₄H₉Li or Na to give the alkali silanolates **1–5**. **1–5** serve as starting materials in the reactions with chlorosilanes for the synthesis of siloxanes (**6–12**). Ring closure reactions of dilithiated **9**, **11**, and **12** occur with SiCl₄ (**13**) and Cl₂SiMe₂ (**15**, **16**). **13** contains an (SiO)₄, **15** an Si(OSiN)₂Si, and **16** an O(SiOsi)₂N eight-membered ring. Hydrolysis of **13** leads to the formation of the hydroxy-substituted eight-membered ring **14**. The crystal structures of (CMe₃)₂Si(OH)–O–SiMe₂–O–(H₂N)Si(CMe₃)₂ (**11**) and Me₂Si[OSi(CMe₃)₂NH]₂SiMe₂ (**15**) are reported and discussed.

Einleitung

In der Silicium-Sauerstoff-Chemie führt die Hydrolyse von Chlorsilanen bzw. die Neigung von Silanolen zur Kondensation zu zahlreichen ketten- und ringförmigen Siloxanen. In der Silicium-Stickstoff-Chemie gilt gleiches für die Ammonolyse von Chlorsilanen bzw. die Neigung der Silylamine zur Kondensation. Unsere Studien verfolgen das Ziel, durch kinetische Effekte derartige Kondensationen zu verhindern, um Silanole und Silylamine für die stufenweise Synthese von SiO- und/oder SiN-Verbindungen einsetzen zu können. Isoliert wurden in den letzten Jahren Fluorsilylamine (>SiFNH₂), -phosphate (>SiFPH₂), -hydroxylamine (>SiFONH₂), Amino (>Si(NH₂)OH) und Halogensilanole (>Si(Hal)OH) [1]. In der Literatur kaum beschrieben sind unsymmetrisch substituierte (SiO)₄- und (SiOSiN)₂-Achtringe [2]. Wir stellen hier, ausgehend vom Silandiol (CMe₃)₂Si(OH)₂ und Aminosilanol (CMe₃)₂Si(NH₂)OH [1], eine einfache Darstellungsmethode für derartige Ringe vor.

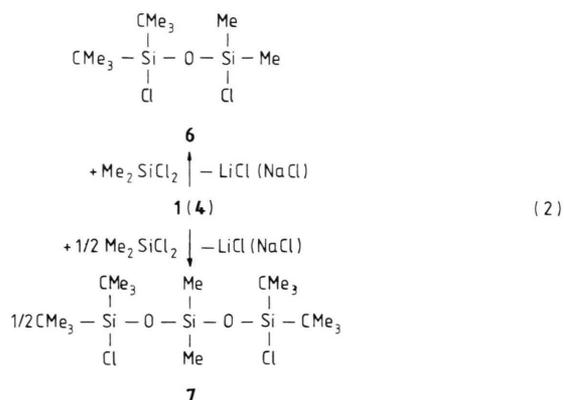
Ergebnisse und Diskussion

Di-*tert*-butylchlorsilanol [1], Di-*tert*-butylsilandiol und Amino-di-*tert*-butylsilanol reagieren mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu den Lithium-Verbindungen **1**, **2** [3] und **3** [4]. Mit Natrium in Toluol entstehen aus dem Chlorsilanol und dem Silandiol die Natrium-Verbindungen **4** und **5**.

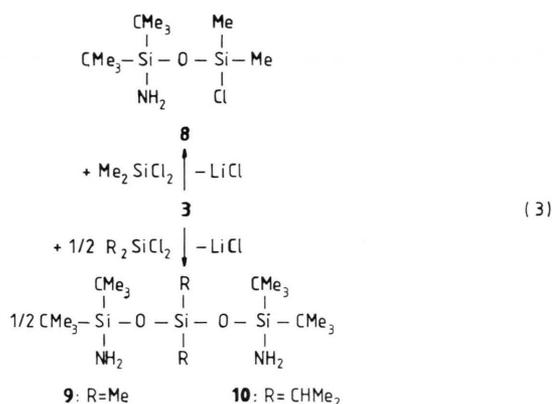


Im Molverhältnis 1:1 wird in der Reaktion von **1** oder **4** mit Me₂SiCl₂ das 1,3-Dichlordisiloxan **6** erhalten. Im Molverhältnis 2:1 entsteht in gleicher Umsetzung das 1,5-Dichlortrisiloxan **7**.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Klingebiel.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/89/0400-0395/\$ 01.00/0

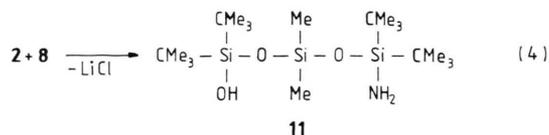


Analoge Reaktionen von **3** mit Dichlorsilanen führen zur Bildung des 1-Amino-3-chlor-disiloxans **8** und der 1,5-Di-amino-trisiloxane **9** und **10**.

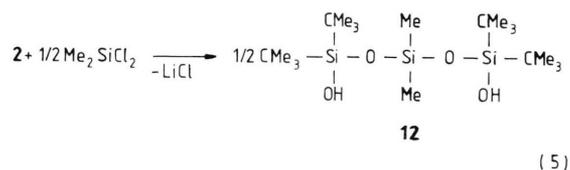


Der Versuch, **9** durch die Ammonolyse von **7** darzustellen, schlug fehl. **7** reagiert mit NH_3 nur zum Aminaddukt, das thermisch wieder zu NH_3 und **7** zerfällt. Eine derartige Adduktbildung ist für SiCl -Verbindungen ungewöhnlich.

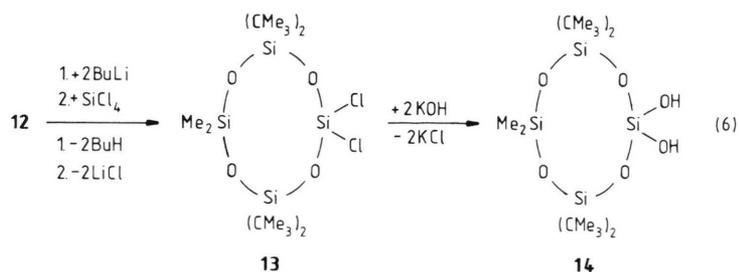
Das 1-Amino-trisiloxan-5-ol **11** wird in der Reaktion von **8** mit **2** erhalten.



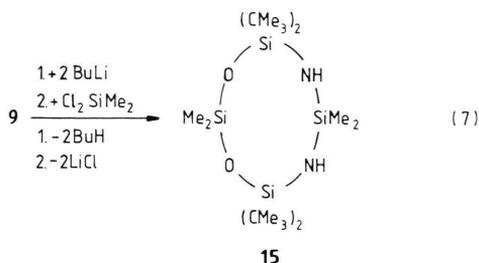
Die Verbindungen **9–11** sind gleich dem bekannten Trisiloxan-1,5-diol **12** [5] sehr gute Startreagenzien zur Darstellung von Achtringen [2].



9–12 zeigen keine intra- oder intermolekulare Kondensationsreaktionen. Kristallstrukturuntersuchungen von **11** und **12** [5] zeigen, daß im Festkörper bereits eine Ringstruktur vorgebildet ist. Hinweise auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke liefert ebenfalls die im IR-Spektrum von **11** gefundene, sehr breite Bande bei 3180 cm^{-1} . **12** reagiert nach Dilithierung mit SiCl_4 in hoher Ausbeute zum dichlorfunktionellen Cyclotetrasiloxan **13**. In der Hydrolyse von **13** entsteht das cyclische Diol **14**. **14** neigt analog **9–12** nicht zur Kondensation.

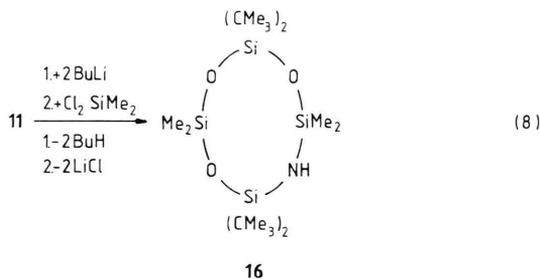


9 reagiert nach Dilithierung mit Cl_2SiMe_2 zum 1,3-Diaza-5,7-dioxa-tetrasilacyclooctan **15**, einem Achtring mit der Atomfolge $(\text{SiNSiO})_2$, aber geminal gebundenen Stickstoffatomen.



Derartige Ringsysteme sind in der Literatur wenig beschrieben [6, 7]. Versuche, in vergleichbarer Reaktion 1,5-Di(alkylamino)-hexamethyltrisiloxane zu cyclisieren, führten zur Bildung symmetrischer Achtringe. Als Reaktionsmechanismus wird eine Umlithierung mit Silylgruppenwanderung angenommen [8].

Die Dilithium-Verbindung von **11** reagiert mit Cl_2SiMe_2 zum 1-Aza-3,5,7-trioxa-tetrasilacyclooctan **16**.



Ein NH-funktionaler Achtring dieser Art wurde bisher nur als Nebenprodukt bei der Ammonolyse von Dihalogenpolysiloxanen [8] erhalten. Am Stickstoff substituierte Achtringe gehen sowohl aus der Reaktion zwischen $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ und $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{OH})_2$ [9] als auch zwischen $\text{R}_2\text{Si}=\text{NR}$ (in der Gasphase) und $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ hervor [10].

Kristallstruktur des 1-Amino-5-hydroxytrisiloxans **11**

Das Trisiloxan nimmt mit seiner Amino- und Hydroxyfunktion die Form einer Zange ein. Durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke von H(1) zu N(1) schließt sich die Zange zu einem achtgliedrigen Ring (Abb. 1).

| | |
|------------|--------------|
| H1–O1 | 90,0(32) pm |
| H1...N1 | 203,6(35) pm |
| N1...O1 | 285,9(4) pm |
| N1...H1–O1 | 151,5(27)° |

Die Ringatome bilden eine Ebene mit einer mittleren Abweichung von 5,5 pm. Weitere auffällige Strukturmerkmale sind eine leicht verkürzte Si–N-Bindung (169,6 pm) und ein aufgeweiteter Si–O–Si-Winkel von 169,2°.

Zwei Moleküle stehen sich mit ihren Amino- und Hydroxygruppen an einem Inversionszentrum gegenüber. Durch diese Anordnung kommt es zwar zu kurzen N→O-Abständen (328,4 pm), die gefundenen H→O-Abstände sind mit 284,1 pm bzw. 288,7 pm jedoch für Wasserstoffbrücken zu lang. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind zu schwach, um die gegenseitige Abstoßung der Moleküle durch ihre *tert*-Butylgruppen zu überwinden (kurze inter-

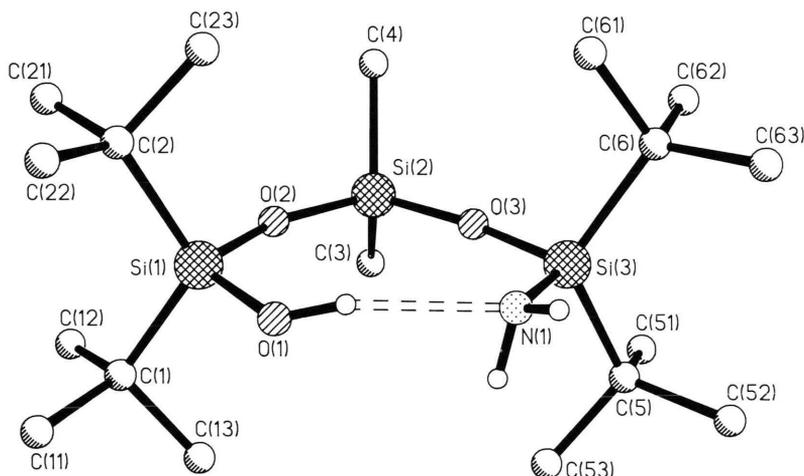


Abb. 1. Molekülstruktur von **11**.

molekulare H–H-Abstände: H(3A)–H(11B) 251,4 pm). Interessant ist ein Vergleich mit der isoelektronischen Diol-Verbindung [5], die durch die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken im Kristall als Dimer vorliegt (O→O-Abstand 277,3 bzw. 282,4 pm). Während sich die Trisiloxan-Einheiten von **11** parallel (jedoch leicht versetzt) gegenüberstehen, dreht sich das eine der Diol-Moleküle zur Ausbildung der attraktiven O→H-Brücken. So wird dem sterischen Druck der *tert*-Butylgruppen ausgewichen.

Kristallstruktur des Aza-Oxa-tetrasilacyclooctans **15**

Der unsymmetrische Achtring liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, was zur Folge hat, daß die N–Si–N- und O–Si–O-Einheiten nicht mehr unterscheidbar sind. Die Ursache liegt in einer idealen Fehlordnung im Kristall. Aus diesem Grunde kann leider keine Aussage über die Bindungslängen in diesem Bereich getroffen werden. Sie liegen zwischen typischen Si–N- und Si–O-Abständen (Tab. IV). Die Bindungswinkel hier sind ebensowenig aussagekräftig. Trotzdem läßt sich feststellen, daß auch dieses Ringsystem gleich seinen verwandten isoelektronischen Spezies planare Geometrie aufweist. Der einzig bisher strukturanalytisch untersuchte Ring dieser Art nimmt dagegen eine Boot-Konformation ein [7].

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. Massenspektren: CH5-Spektrometer, Varian. NMR-Spektren: 30-proz. Lösungen

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **11**.

| Atom | x | y | z | U(eq)* |
|-------|----------|----------|----------|--------|
| Si(1) | – 351(1) | 12762(1) | 7514(1) | 81(1) |
| O(1) | – 135(5) | 11692(3) | 8680(3) | 133(2) |
| Si(2) | 2091(1) | 11244(1) | 6144(1) | 67(1) |
| O(2) | 783(3) | 12228(2) | 6626(2) | 81(1) |
| Si(3) | 3173(1) | 8807(1) | 8200(1) | 72(1) |
| O(3) | 2753(3) | 9968(2) | 7098(2) | 79(1) |
| N(1) | 2165(5) | 9274(4) | 9230(3) | 101(2) |
| C(1) | –2374(6) | 13207(5) | 7065(5) | 113(3) |
| C(11) | –3566(7) | 13733(8) | 7834(6) | 181(5) |
| C(12) | –2714(8) | 14037(9) | 5933(6) | 198(6) |
| C(13) | –2608(9) | 12027(9) | 7111(10) | 258(9) |
| C(2) | 254(6) | 14011(5) | 7655(4) | 97(3) |
| C(21) | 7(10) | 15083(6) | 6635(5) | 181(6) |
| C(22) | – 487(9) | 14472(6) | 8585(6) | 160(5) |
| C(23) | 2000(8) | 13477(8) | 7872(7) | 189(7) |
| C(3) | 1241(7) | 10996(5) | 5098(4) | 116(3) |
| C(4) | 3671(5) | 11841(4) | 5580(4) | 98(2) |
| C(5) | 2524(6) | 7616(4) | 7993(4) | 98(3) |
| C(51) | 3095(9) | 7361(6) | 6946(5) | 145(4) |
| C(52) | 3036(8) | 6385(5) | 8923(5) | 136(3) |
| C(53) | 755(7) | 8120(7) | 7943(6) | 173(5) |
| C(6) | 5290(5) | 8380(4) | 8447(3) | 86(2) |
| C(61) | 5533(8) | 9478(7) | 8601(6) | 159(5) |
| C(62) | 6267(6) | 8127(7) | 7495(4) | 138(4) |
| C(63) | 5933(7) | 7258(7) | 9447(5) | 155(4) |

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

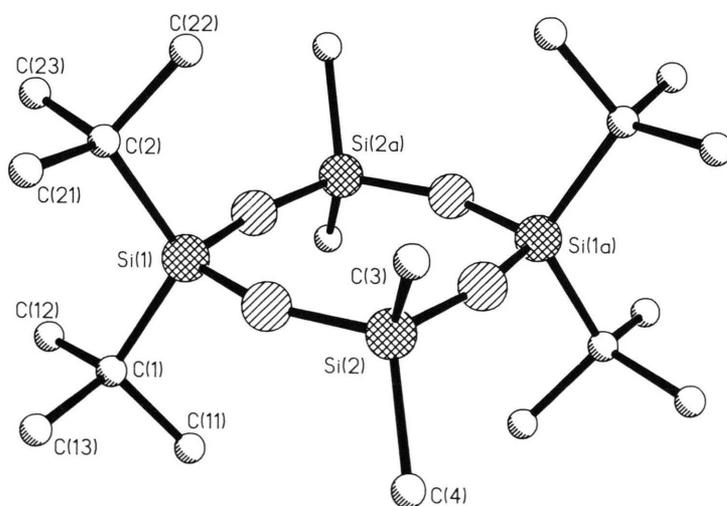


Abb. 2. Molekülstruktur von **15**.

| | | | |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| Si(1)–O(1) | 163,0(3) | Si(1)–O(2) | 162,1(3) |
| Si(1)–C(1) | 186,2(6) | Si(1)–C(2) | 188,4(7) |
| O(1)–H(1) | 90,0(32) | Si(2)–O(2) | 161,1(3) |
| Si(2)–O(3) | 160,3(2) | Si(2)–C(3) | 182,4(7) |
| Si(2)–C(4) | 184,6(6) | Si(3)–O(3) | 162,3(2) |
| Si(3)–N(1) | 169,6(4) | Si(3)–C(5) | 187,8(7) |
| Si(3)–C(6) | 187,6(5) | N(1)–H(2) | 90,0(24) |
| N(1)–H(3) | 90,0(56) | | |
| O(1)–Si(1)–O(2) | 110,9(2) | O(1)–Si(1)–C(1) | 106,7(2) |
| O(2)–Si(1)–C(1) | 106,9(3) | O(1)–Si(1)–C(2) | 108,3(2) |
| O(2)–Si(1)–C(2) | 106,6(2) | C(1)–Si(1)–C(2) | 117,5(3) |
| Si(1)–O(1)–H(1) | 134,5(29) | O(2)–Si(2)–O(3) | 108,7(1) |
| O(2)–Si(2)–C(3) | 109,6(2) | O(3)–Si(2)–C(3) | 109,5(2) |
| O(2)–Si(2)–C(4) | 109,1(2) | O(3)–Si(2)–C(4) | 109,7(2) |
| C(3)–Si(2)–C(4) | 110,2(3) | Si(1)–O(2)–Si(2) | 158,2(2) |
| O(3)–Si(3)–N(1) | 108,9(2) | O(3)–Si(3)–C(5) | 106,5(2) |
| N(1)–Si(3)–C(5) | 109,3(3) | O(3)–Si(3)–C(6) | 105,7(2) |
| N(1)–Si(3)–C(6) | 108,4(2) | C(5)–Si(3)–C(6) | 117,7(2) |
| Si(2)–O(3)–Si(3) | 169,2(2) | Si(3)–N(1)–H(2) | 121,8(29) |
| Si(3)–N(1)–H(3) | 101,0(44) | H(2)–N(1)–H(3) | 108,2(55) |

Tab. II. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **11**.Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **15**.

| Atom | x | y | z | U(eq)* |
|-------|----------|---------|----------|--------|
| Si(1) | 1856(1) | 2592(1) | 11094(1) | 66(1) |
| Si(2) | 3211(1) | 4052(1) | 10376(1) | 64(1) |
| NO(1) | 1752(2) | 1670(2) | 10419(2) | 123(1) |
| NO(2) | 2448(2) | 1512(2) | 9099(2) | 123(1) |
| C(1) | 2524(3) | 2096(3) | 12201(3) | 97(2) |
| C(11) | 3552(3) | 1726(4) | 12212(4) | 156(3) |
| C(12) | 1974(4) | 1208(4) | 12431(4) | 163(3) |
| C(13) | 2675(5) | 2892(5) | 12897(3) | 171(3) |
| C(2) | 578(3) | 3124(3) | 10901(2) | 83(1) |
| C(21) | 576(4) | 4021(3) | 11467(4) | 133(2) |
| C(22) | 191(4) | 3466(4) | 9957(3) | 134(2) |
| C(23) | – 155(3) | 2347(4) | 11031(4) | 143(3) |
| C(3) | 2660(4) | 5253(3) | 9952(4) | 117(2) |
| C(4) | 4469(3) | 4293(4) | 11111(3) | 126(2) |

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

in C_6D_6/C_6H_6 , TMS int., Bruker AM 250-Kernresonanzgerät.

Lithium-(di-tert-butyl)chlorsilanolat (1): 0,01 mol $(CMe_3)_2Si(OH)Cl$ in 10 ml *n*-Hexan wird mit 0,01 mol *n*- C_4H_9Li (15-proz. in *n*-Hexan) versetzt. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und in der Siedehitze soviel THF zugegeben, bis die Lösung vollständig aufklart. Bei R.T. kristallisiert **1** aus und wird NMR-spektroskopisch charakterisiert.

1: $C_8H_{18}ClLiOSi$, Mol.-Gew.: 200,74. Ausbeute 1,9 g (95%); 1H -NMR: $\delta = 1,20$ ppm CMe_3 ; ^{13}C -NMR: $\delta = 28,52$ $\underline{CC_3}$, 23,20 SiC; ^{29}Si -NMR: $\delta = 3,93$.

Natrium-silanolate (4,5): 0,01 mol $(CMe_3)_2Si(OH)Cl$ (**4**) bzw. $(CMe_3)_2Si(OH)_2$ (**5**) werden in 50 ml Toluol mit der äquimolaren Menge Natrium versetzt. Die Reaktion setzt in der Siedehitze ein und ist bei ausbleibender H_2 -Entwicklung beendet. **4** und **5** werden NMR-spektroskopisch charakterisiert.

| | | | |
|--------------------|----------|---------------------|----------|
| Si(1)–NO(1) | 163,1(3) | Si(1)–C(1) | 187,4(4) |
| Si(1)–C(2) | 187,8(4) | Si(1)–NO(2A) | 164,7(3) |
| Si(2)–C(3) | 182,8(4) | Si(2)–C(4) | 183,4(4) |
| Si(2)–NO(1A) | 163,4(3) | Si(2)–NO(2A) | 163,8(3) |
| NO(1)–Si(1)–C(1) | 106,9(2) | NO(1)–Si(1)–C(2) | 107,4(1) |
| C(1)–Si(1)–C(2) | 117,5(2) | NO(1)–Si(1)–NO(2A) | 110,9(2) |
| C(1)–Si(1)–NO(2A) | 107,1(2) | C(2)–Si(1)–NO(2A) | 107,1(2) |
| C(3)–Si(2)–C(4) | 107,5(2) | C(3)–Si(2)–NO(1A) | 109,8(2) |
| C(4)–Si(2)–NO(1A) | 110,8(2) | C(3)–Si(2)–NO(2A) | 111,1(2) |
| C(4)–Si(2)–NO(2A) | 109,7(2) | NO(1A)–Si(2)–NO(2A) | 108,0(2) |
| Si(1)–NO(1)–Si(2A) | 165,2(2) | Si(1A)–NO(2)–Si(2A) | 155,7(2) |

Tab. IV. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **15**.

Natrium-(di-tert-butyl)chlorsilanolat (4): $C_8H_{18}ClNaOSi$, Mol.-Gew.: 216,79. Ausbeute 1,9 g (90%); ^{13}C -NMR: $\delta = 28,45 \text{ CC}_3$, 23,28 SiC; ^{29}Si -NMR: $\delta = 7,77$.

Natrium-(di-tert-butyl)hydroxysilanolat (5): $C_8H_{19}NaO_2Si$, Mol.-Gew.: 198,35. Ausbeute 1,7 g (85%); ^{13}C -NMR (in C_3H_7OH/C_6D_6): $\delta = 29,09 \text{ CC}_3$, 21,36 SiC; ^{29}Si -NMR: $\delta = -16,89$.

Siloxane (6, 7): 0,01 mol Me_2SiCl_2 in 50 ml *n*-Hexan wird bei R.T. mit 0,01 (**6**) bzw. 0,02 mol (**7**) **1** oder **4** in 50 ml Toluol versetzt. Nach 1,5 h Rühren in der Siedehitze werden Lösungsmittel und LiCl entfernt. **6** und **7** werden destillativ gereinigt.

1,1-Di-tert-butyl-1,3-dichlor-3,3-disiloxan (6): $C_{10}H_{24}Cl_2OSi_2$, Mol.-Gew.: 287,42. Ausbeute 1,7 g (60%); Sdp. 33 °C/0,01 mbar; MS (70 eV): m/z 286(1) M^+ ; 1H -NMR: $\delta = 1,09 \text{ CMe}_3$, 0,52 SiMe; ^{29}Si -NMR: $\delta = 7,19 \text{ SiCMe}_3$, 6,13 SiMe.

1,1,5,5-Tetra-tert-butyl-1,5-dichlor-3,3-dimethyl-trisiloxan (7): $C_{18}H_{42}Cl_2O_2Si_3$, Mol.-Gew.: 445,77. Ausbeute 2,2 g (50%); Sdp. 115 °C/0,01 mbar; MS (70 eV): m/z 387(46) $[M-C_4H_9]^+$; 1H -NMR: $\delta = 1,08 \text{ CMe}_3$, 0,25 SiMe; ^{29}Si -NMR: $\delta = 4,63 \text{ SiCMe}_3$, $-17,98 \text{ SiMe}$.

Aminosiloxane (8–10): Darstellung analog **6** und **7** in *n*-Hexan/THF. **10** wird durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt.

1-Amino-1,1-di-tert-butyl-3-chlor-3,3-dimethyl-disiloxan (8): $C_{10}H_{26}ClNOSi_2$, Mol.-Gew.: 268,00. Ausbeute 1,6 g (60%); Sdp. 28 °C/0,01 mbar; MS (FI-Messung): 267(18) M^+ ; IR (kapillar): 3420, 3500 cm^{-1} (νNH_2); 1H -NMR: $\delta = 1,00 \text{ CMe}_3$, 0,47 SiMe; ^{29}Si -NMR: 2,11 SiMe, $-9,29 \text{ SiCMe}_3$.

1,5-Diamino-1,1,5,5-tetra-tert-butyl-3,3-dimethyl-trisiloxan (9): $C_{18}H_{46}N_2O_2Si_3$, Mol.-Gew.: 406,93. Ausbeute 2,4 g (60%); Sdp. 95 °C/0,01 mbar; MS (70 eV): m/z 349(52) $[M-C_4H_9]^+$; 1H -NMR: $\delta = 0,99 \text{ CMe}_3$, 0,14 SiMe; ^{29}Si -NMR: $\delta = -12,49 \text{ SiCMe}_3$, $-25,08 \text{ SiMe}_2$.

1,5-Diamino-1,1,5,5-tetra-tert-butyl-3,3-diisopropyltrisiloxan (10): $C_{22}H_{54}N_2O_2Si_3$, Mol.-Gew.: 463,05. Ausbeute 3,1 g (67%); Fp. 50 °C; Sublp. 130 °C/0,01 mbar; MS (70 eV): m/z 405(100) $[M-C_4H_9]^+$; IR (Nujol): 3430, 3510 cm^{-1} (νNH_2); ^{13}C -NMR: $\delta = 28,78 \text{ CC}_3$, 20,91 CC_3 , 19,01, 18,60 CC_2 , 16,79 CC_2 ; ^{29}Si -NMR: $\delta = -13,77 \text{ SiCMe}_3$, $-28,86 \text{ SiCHMe}_2$.

1-Amino-1,1,5,5-tetra-tert-butyl-5-hydroxy-3,3-dimethyltrisiloxan (11): 0,01 mol **2** in 50 ml *n*-Hexan/THF werden zu 0,01 mol **8** in 30 ml *n*-Hexan/THF getropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert. **11** i. Vak. sublimiert und zusätzlich aus *n*-Hexan kristallisiert.

$C_{18}H_{45}NO_3Si_3$, Mol.-Gew.: 407,91. Ausbeute 3,2 g (75%); MS (70 eV): m/z 350(64) $[M-C_4H_9]^+$; IR: 3340, 3420 (νNH_2), 3180 (νOH); 1H -NMR: $\delta = 4,80 \text{ OH}$, 1,00 CMe_3 , 0,17 SiMe; ^{13}C -NMR: $\delta = 27,58 \text{ NSiCC}_3$, 27,36 OSiCC_3 , 20,00 NSiCC_3 , 19,80 OSiCC_3 , 1,56 SiCH_3 ; ^{29}Si -NMR: $\delta = -10,54 \text{ SiN}$, $-17,06 \text{ SiOH}$, $-23,97 \text{ SiMe}$.

1,1,5,5-Tetra-tert-butyl-3,3-dichlor-7,7-dimethyl-1,3,5,7-cyclotetrasiloxan (13): 0,04 mol **12** in 50 ml *n*-Hexan/THF werden mit 0,08 mol *n*- C_4H_9Li (15-proz. in *n*-Hexan) dilithiiert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf -40 °C gekühlt und mit 0,02 mol $SiCl_4$ versetzt. Danach wird innerhalb von 3 h auf R.T. erwärmt, die Lösungsmittel abgezogen und **13** durch Sublimation sowie Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt.

$C_{18}H_{42}Cl_2O_4Si_4$, Mol.-Gew.: 505,86. Ausbeute 5,7 g (57%); Sublp. 100 °C/0,01 mbar; Fp. 223 °C; MS (FI-Messung): 504(100) M^+ ; 1H -NMR: $\delta = 1,02$, 1,00 CMe_3 , 0,22, 0,18 Me; ^{13}C -NMR: $\delta = 27,38$, 26,95 CC_3 , 20,02 CC_3 , 1,42, 1,22 SiMe; ^{29}Si -NMR: $\delta = -16,10 \text{ SiCMe}_3$, $-21,69 \text{ SiMe}$, $-74,78 \text{ SiCl}$.

1,1,5,5-Tetra-tert-butyl-3,3-dihydroxy-7,7-dimethyl-1,3,5,7-cyclotetrasiloxan (14): 0,01 mol **13** in 100 ml *n*-Hexan wird mit 0,02 mol KOH versetzt und 10 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Reinigung von **14** erfolgt analog der von **13**.

$C_{18}H_{44}O_6Si_4$, Mol.-Gew.: 468,98. Ausbeute 2,9 g (63%); Fp. 253 °C; MS (70 eV): 407(50) $[M-C_3H_7, H_2O]^+$.

1,1,5,5-Tetra-tert-butyl-3,3,7,7-tetramethyl-2,4-diaza-6,8-dioxa-1,3,5,7-tetrasilacyclooctan (15). Die Darstellung erfolgt aus **9** und Cl_2SiMe_2 analog der von **13**.

$C_{20}H_{50}N_2O_2Si_4$, Mol.-Gew.: 463,08. Ausbeute 4,2 g (45%); Sublp. 100 °C/0,01 mbar; Fp. 215 °C; MS (70 eV): m/z 447(3) $[M-CH_3]^+$; IR (Nujol): 3400 cm^{-1} (νNH); 1H -NMR: $\delta = 0,98 \text{ CMe}_3$, 0,19 NSiMe, 0,14 OSiMe; ^{13}C -NMR: $\delta = 28,15 \text{ CC}_3$, 20,45 CC_3 , 5,40 NSiCH_3 , 1,57 OSiCH_3 ; ^{29}Si -NMR: $\delta = -9,95 \text{ NSiMe}$, $-13,61 \text{ SiCMe}_3$, $-24,73 \text{ OSiMe}$.

1,1,5,5-Tetra-tert-butyl-3,3,7,7-tetramethyl-4-aza-2,6,8-trioxa-1,3,5,7-tetrasilacyclooctan (16): Die Darstellung erfolgt aus **11** und Cl_2SiMe_2 analog der von **13**.

$C_{20}H_{49}NO_3Si_4$, Mol.-Gew.: 464,06. Ausbeute 4,5 g (50%); Sublp. 95 °C/0,01 mbar; Fp. 210 °C; MS (70 eV): m/z 406(85) $[M-C_4H_9]^+$; IR (Nujol): 3400 cm^{-1} (νNH); 1H -NMR: $\delta = 0,97 \text{ NSiCMe}_3$, 0,97 OSiCMe_3 , 0,17 NSiMe, 0,16 O_2SiMe ; ^{13}C -NMR: $\delta = 27,98 \text{ NSiCC}_3$, 27,47 OSiCC_3 , 20,61 NSiC , 20,00 O_2SiC , 3,83 NSiCH_3 , 1,59 O_2SiCH_3 ; ^{29}Si -NMR: $\delta = -13,26 \text{ NSiCMe}_3$, $-13,94 \text{ NSiMe}$, $-24,07 \text{ O}_2\text{SiCMe}_3$, $-26,66 \text{ O}_2\text{SiMe}$.

Kristallstrukturanalyse von 11

Kristalldaten: $P\bar{1}$, $a = 927,9(1)$, $b = 1227,9(2)$, $c = 1317,7(2)$ pm, $\alpha = 70,46(1)^\circ$, $\beta = 83,28(1)^\circ$, $\gamma = 68,51(1)^\circ$, $V = 1,316$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,029$ Mg m⁻³, $\mu = 1,78$ mm⁻¹, Kristallgröße $0,5 \times 0,6 \times 0,7$ mm, Anzahl der Reflexe: gesammelt 5594, unabhängig 3629, beobachtet $[F > 4\sigma(F)] = 2760$, maximales $2\theta = 130^\circ$, $R = 0,064$, $R_w = 0,068$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0007 F^2$.

Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm) vorgenommen. Auf der Grundlage von Azimuthal-Scans wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren verfeinert (Programmsystem SHELX-76). Die O–H- bzw. N–H-Bindungsabstände sind mit schwachen „restraints“ (90,0(1) pm) versehen, alle übrigen Wasserstoffatome wurden nach einem „Riding-Modell“ verfeinert.

Kristallstrukturanalyse von 15

Kristalldaten: $C2/c$, $a = 1416,3(2)$, $b = 1342,0(2)$, $c = 1630,7(2)$ pm, $\beta = 108,49(1)^\circ$, $V = 2,939$ nm³,

$Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 0,978$ Mg m⁻³, $\mu = 1,90$ mm⁻¹, Kristallgröße $0,4 \times 0,3 \times 0,3$ mm, Anzahl der Reflexe: gesammelt 2563, unabhängig 2462, beobachtet $[F > 4\sigma(F)] = 1989$, maximales $2\theta = 130^\circ$, $R = 0,064$, $R_w = 0,068$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0004 F^2$.

Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm) vorgenommen. Für eine Absorptionskorrektur wurden Azimuthal-Scans gemessen. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Thermalparametern versehen. Die Wasserstoffatome wurden nach einem „Riding-Modell“ verfeinert (SHELX-76).

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

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen (H-Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel, thermische Parameter, Strukturparameter) können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53728, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

-
- [1] O. Graalman, U. Klingebiel und M. Meyer, Chem. Ber. **119**, 872 (1986) und dort zit. Lit.
- [2] E. Egert, M. Haase, U. Klingebiel, C. Lensch, D. Schmidt und G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **315**, 19 (1986).
- [3] D. Schmidt-Bäse und U. Klingebiel, Chem. Ber., im Druck.
- [4] O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **96**, 904 (1984).
- [5] O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase und G. M. Sheldrick, Chem. Ber. **117**, 2988 (1984).
- [6] K. A. Andrianov, J. Haiduc und L. M. Khanashrili, Izv. Akad. Nauk SSSR 1701 (1963).
- [7] M. G. Voronkov, Y. M. Varezkin, D. Y. Zhinkin, M. M. Morganova, S. N. Gurkova, A. J. Gusev und N. V. Alckseev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **237**, 107 (1977).
- [8] F. Rabet und U. Wannagat, Z. Anorg. Allg. Chem. **383**, 117 (1971).
- [9] C. R. Krüger und E. G. Rochow, Angew. Chem. **74**, 491 (1962).
- [10] K. A. Andrianow, G. V. Kotreleev, V. V. Kazakorn und N. A. Tebeneva, Dokl. Akad. Nauk SSSR **223**, 353 (1977).
- [11] D. R. Parkev und L. H. Sommer, J. Organomet. Chem. **C1**, 110 (1976).