

**Darstellung und Kopplung
von Cyclosilazanen und Borazinen
- Precursoren für Si–B–N- und Si–B–C–N-Keramiken -**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Bettina Jaschke
aus Kassel

Göttingen 1999

D 7

Referent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Korreferent: Prof. Dr. A. Meller

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 01. 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Oktober 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Uwe Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Uwe Klingebiel danke ich besonders für die interessante Themenstellung und seine allzeit gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Den Herren F. D'all Antonio, T. Pape, Dr. M. Noltemeyer und H. G. Schmidt gilt mein Dank für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Dem technischen Personal des Hauses, besonders den Herren W. Zolke, R. Schöne und Dr. G. Elter, möchte ich meinen Dank für die erwiesene Hilfsbereitschaft und die gute fachliche Unterstützung aussprechen.

Den Mitarbeitern der Abteilung Klingebiel, den Herren T. Albrecht, T. Groh, E. von Steuber sowie Frau P. Unger danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Darstellung von Cyclosilazanen.....	1
1.2	Reaktionsverhalten von Cyclotri- und Cyclotetrasilazanen unter Erhalt des Ringgerüsts..	3
1.2.1	Cyclotrisilazane.....	3
1.2.2	Cyclotetrasilazane.....	4
1.3	Precursoren für Keramiken.....	5
1.3.1	Klassische Keramikdarstellung binärer Keramiken.....	5
1.3.2	Polykeramische Darstellung binärer, ternärer und quaternärer Keramiken.....	7
2	Problemstellung.....	13
3	Ergebnisse und Diskussion.....	14
3.1	Silylsubstituierte Cyclodisilazane.....	14
3.1.1	Synthesebausteine zur Darstellung silylsubstituierter Cyclodisilazane.....	14
3.1.1.1	Synthese von Di-tert.-butylmethylsilylaminodichlorsilan.....	14
3.1.1.2	Synthese von Bis(silylamino)chlor- und -dichlorsilan.....	15
3.1.1.3	Synthese von Tris(silylamino)chlorsilan und Tetrakis(silylamino)silan.....	16
3.1.2	Synthese silylsubstituierter Cyclodisilazane.....	19
3.1.2.1	Synthese von 1,3-Bis(silyl)-2,4-dichlor-2,4-dihydridocyclodisilazan.....	20
3.1.2.2	Synthese von 1,3-Bis(silyl)-2,4-dihydrido-2,4-bis(silylamino)cyclodisilazan.....	21
3.1.2.3	Synthese von 1,3-Bis(silyl)-2,4-dichlor-2,4-bis(silylamino)cyclodisilazan.....	23
3.1.2.4	Synthese von 1,3-Bis(silyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan.....	24
3.1.2.5	Synthese eines vierzehngliedrigen Makrocyclus.....	25
3.1.3	Reaktion eines chlorfunktionellen 1,3-Bis(silyl)cyclodisilazans - Partielle Hydrolyse..	28
3.2	NH-funktionelle Cyclodi-, Cyclotri- und Cyclotetrasilazane.....	30
3.2.1	Synthese NH-funktioneller Cyclodi-, Cyclotri- und Cyclotetrasilazane.....	30
3.2.1.1	Synthese von 2,4,6-Trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazan und 2,4,6,8-Tetra- methyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasilazan.....	30
3.2.1.2	Synthese vier-, sechs- und achtgliedriger tert.-Butylhydridocyclosilazane.....	33
3.2.2	Reaktionen NH-funktioneller Cyclotri- und Cyclotetrasilazane.....	36
3.2.2.1	Substitution von Cyclotrisilazanen mit Fluorsilanen.....	36
3.2.2.2	Reaktionen von Cyclotri- und Cyclotetrasilazanen mit Säurechloriden.....	39

3.3 Kopplung von Cyclosilazanen und Silazanen mit Fluorborazinen.....	44
3.3.1 Synthese von Borazinylhexamethylcyclotrisilazanen.....	44
3.3.2 Synthese eines Borazinyloctamethylcyclotetrasilazans.....	45
3.3.3 Substitutionsreaktion von (Difluorborazinyl)hexamethylcyclotrisilazan.....	45
3.3.4 Synthese von Bis- und Tris(cyclotrisilazanyl)borazinen.....	46
3.3.5 Synthese von Bis- und Tris(borazinyl)cyclosilazanen.....	52
3.3.6 Reaktionen von Hexamethyldisilazan mit Fluorborazinen.....	62
4 Zusammenfassung.....	66
5 Ausblick.....	78
6 Präparativer Teil.....	80
6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen.....	80
6.2 Arbeitsvorschriften der dargestellten Verbindungen <u>1–40</u>	80
6.3 Behandlung und Entsorgung der Abfälle.....	88
7 Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen.....	89
7.1 Namen, Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten, ausgewählte IR-Schwingungs- banden sowie Massen- und Kernresonanzspektren.....	89
7.2 Kristallographische Daten.....	171
8 Literaturverzeichnis.....	172

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

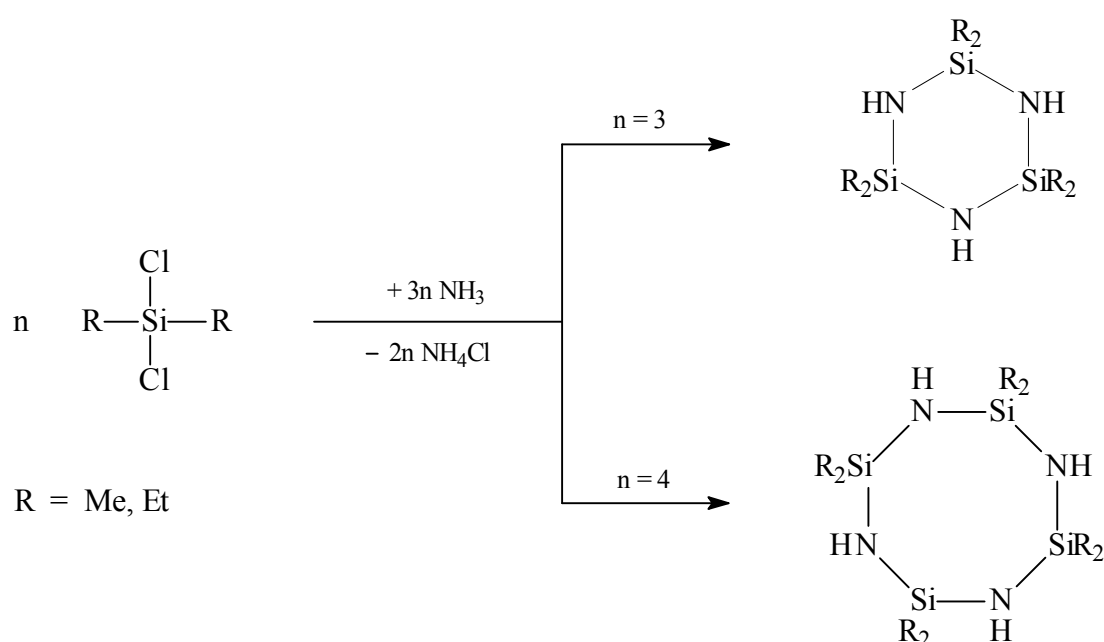
br s	breites Singulett
Bu	Butyl, C ₄ H ₉
C	Celsius
C ₆ D ₆	deutertes Benzol
CDCl ₃	deutertes Chloroform
cycl.	cyclisch
δ	Chemische Verschiebung
d	Dublett
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl, C ₂ H ₅
eV	Elektronenvolt
°	Grad
h	Stunde
Hal	Halogen
HMCTS	Hexamethylcyclotrisilazan
Hz	Hertz
IR	Infrarot
I-Effekt	Induktiver Effekt
J	Kopplungskonstante
[M] ⁺	Molekülion
Me	Methyl, CH ₃
MS	Massenspektroskopie
m	Multipllett
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
NMR	Kernmagnetische Resonanz, nuclear magnetic resonance
OMCTS	Octamethylcyclotetrasilazan
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
pm	Picometer
ppm	parts per million
q	Quartett
R	Rest, Substituent

s	Singulett
t	Triplett
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Vi	Vinyl

1 Einleitung

1.1 Darstellung von Cyclosilazanen

Die ersten silicium-stickstoffhaltigen Ringsysteme wurden 1948 von *Brewer* und *Haber* dargestellt. Durch Umsetzung von Dimethyl- bzw. Diethyldichlorsilan mit Ammoniak in organischen Lösungsmitteln konnten in annähernd gleichen Anteilen die entsprechenden sechs- und achtgliedrigen Cyclosilazane isoliert werden (vgl. Gleichung 1) [1].

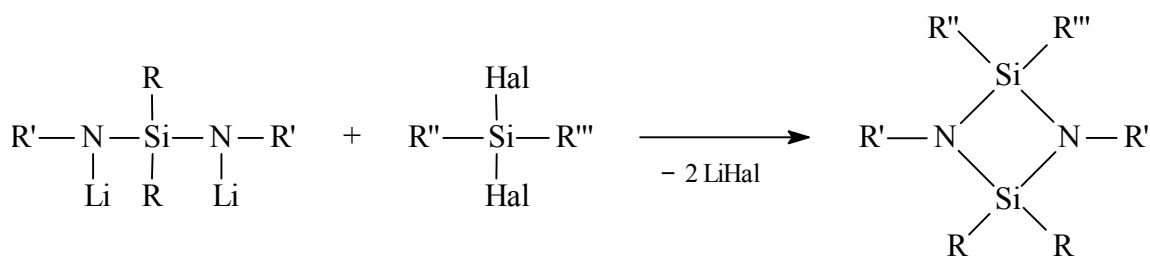


Gleichung 1

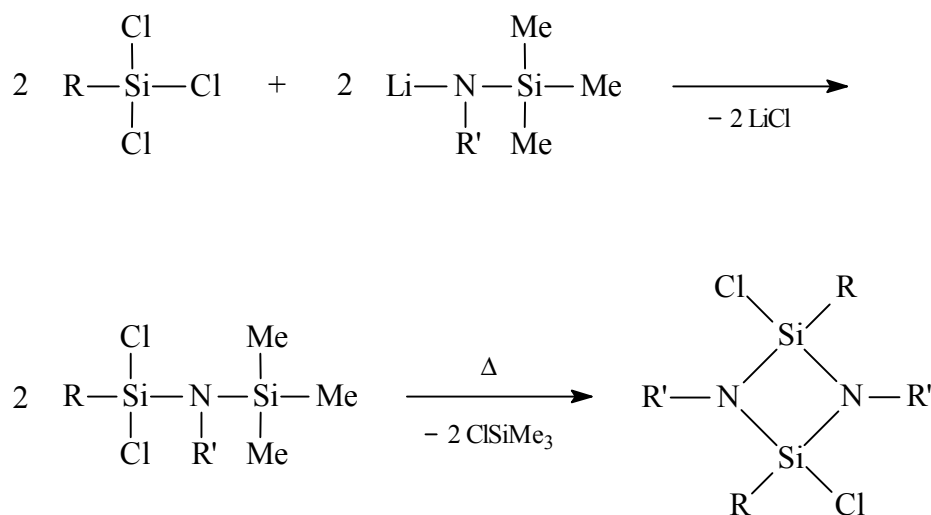
Die Ammonolyse von Diorganyldichlorsilanen erwies sich in der Folgezeit als wertvolle Synthesemöglichkeit für NH-funktionelle Cyclotri- und Cyclotetrasilazane. Cyclodisilazane werden auf diesem Weg jedoch nicht erhalten [2 – 4].

Speziell für die Darstellung viergliedriger Si–N-Heterocyclen wurden zahlreiche neue Synthesewege entwickelt, wobei sich die im folgenden beschriebenen Methoden in der Cyclodisilazandarstellung bewährt haben [5].

Durch Reaktion dilithierter Bis(amino)silane mit Di-, Tri- bzw. Tetrahalogensilanen lassen sich unter intermolekularer Lithiumhalogenidabspaltung Cyclodisilazane mit unterschiedlichen Substituenten darstellen (vgl. Gleichung 2) [4, 6 – 11].

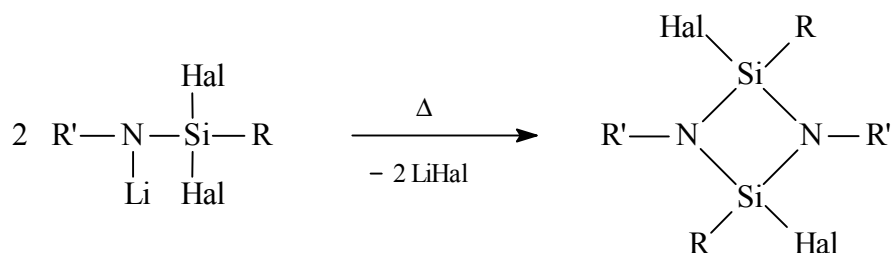
**Gleichung 2**

Symmetrisch substituierte chlorfunktionelle Cyclodisilazane werden durch Umsetzung von Trichlorsilanen mit lithiierten Alkyl(trimethylsilyl)aminen unter Lithiumchloridbildung und anschließende thermische Chlortrimethylsilanabspaltung erhalten (vgl. Gleichung 3) [12, 13]. Die thermische Halogen-trimethylsilanabspaltung wurde erstmals 1977 im Arbeitskreis *Klingebiel* zur Darstellung halogenfunktioneller Cyclodisilazane genutzt [12].

**Gleichung 3**

Neben der Reaktion dilithierter Bis(amino)silane mit Di-, Tri- bzw. Tetrahalogensilanen und der oben beschriebenen Halogensilanabspaltung stellt die Lithiumhalogenideliminierung aus monolithierten Aminodi- bzw. -trihalogensilanen eine wichtige Synthesemethode für Cyclodisilazane dar [13 – 20].

Gleichung 4 zeigt die Synthese halogenfunktioneller Cyclodisilazane durch thermische Lithiumhalogenidabspaltung aus lithiierten Di- bzw. Trihalogensilanen.



Gleichung 4

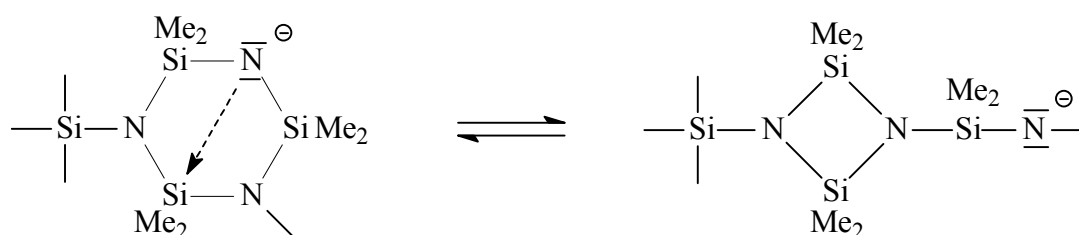
1.2 Reaktionsverhalten von Cyclotri- und Cyclotetrasilazanen unter Erhalt des Ringgerüsts

Aufgrund der leichten Spaltbarkeit der Si–N-Ringbindung, z. B. durch kovalente Halogenverbindungen, waren Reaktionen an NH-funktionellen Cyclotrisilazanen bis Anfang der sechziger [21] und Reaktionen an intakten achtgliedrigen Si–N-Ringsystemen bis Ende der achtziger Jahre unbekannt [22]. Die NH-Funktion der Cyclosilazane kann nach Metallierung mit Lithiumalkylen [21, 23 – 25], Natrium und Kalium in Gegenwart von Styrol [25, 26], Kaliumamid in flüssigem Ammoniak [27] oder Natriumamid in Benzol [3] durch Elementhalogenide substituiert werden.

1.2.1 Cyclotrisilazane

Cyclotrisilazane reagieren mit Trichlor- bzw. Dichlorsilanen unter Abbau des Ringgerüsts [3, 28], während eine Monosubstitution am Stickstoff mit Chlortriorganylsilanen [21, 23, 26, 29], Fluorsilanen oder Fluorboranen [29 – 32] gelingt.

Das Anion der monosilylsubstituierten Hexamethylcyclotrisilazane steht in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit dem Anion des strukturisomeren viergliedrigen Si–N-Ringsystems, wobei niedrigere Temperaturen die Bildung des Cyclotrisilazans, höhere die Ringkontraktion zum Cyclodisilazan begünstigen [33, 34].



Schema 1

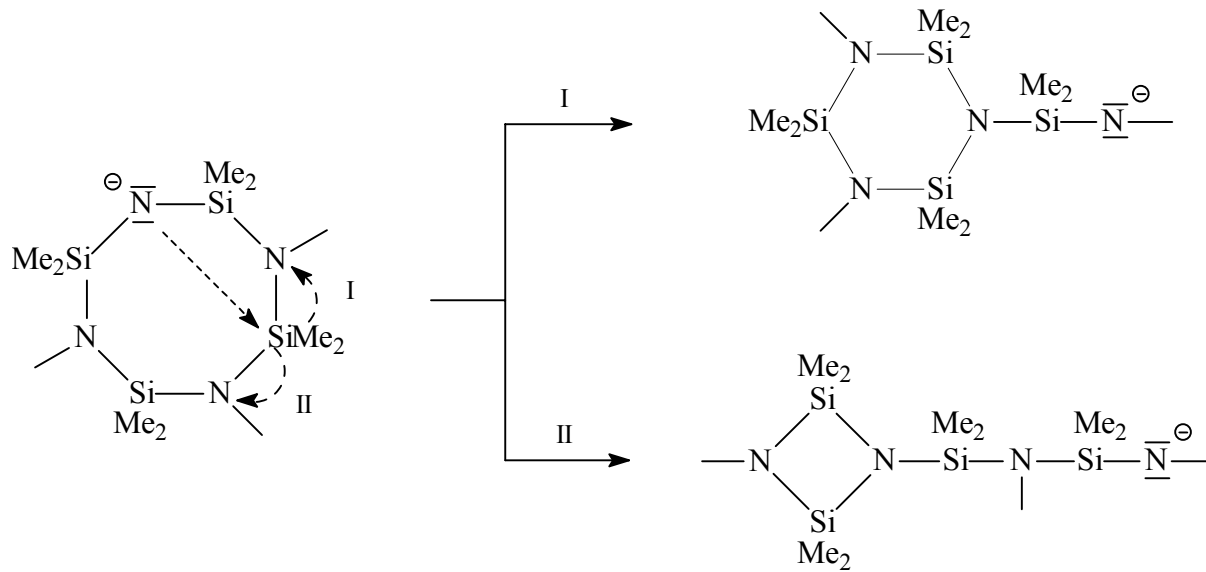
Die Lage des temperaturabhängigen Gleichgewichtes wird außerdem durch elektronische und kinetische Einflüsse der Substituenten bestimmt sowie durch den Lewis-sauren bzw. -basischen Charakter des angreifenden Substrats beeinflusst [29].

Folgende Umlagerungstendenzen konnten von *Klingebiel* et al. durch weitere Untersuchungen an fluorsilyl- und fluorborylsubstituierten Cyclotrisilazanen aufgestellt werden.

1. *Thermische Effekte*: Höhere Temperaturen begünstigen den Si–N-Kontakt über den Ring. Die Ringkontraktion wird erleichtert [29, 34].
2. *Elektronische Effekte*: Erstsustituenten, die die Basizität des Ringes erhöhen, d. h. Substituenten mit +I- und/oder +M-Effekt, fördern die Tendenz zur Ringkontraktion, Substituenten mit elektronenziehendem Effekt begünstigen die Retention des Ringsystems [32, 35].
3. *Kinetische Effekte*: Sterisch anspruchsvolle Substituenten am Stickstoff fördern die Ringkontraktion, da sie eine Verkleinerung des Si–N–Si-Ringwinkels bewirken und somit eine Verkleinerung des Si–N-Abstandes über den Ring [24, 35].
4. *Eigenschaften des angreifenden Liganden*: Ist der angreifende Ligand Lewis-sauer, so wird der basische Charakter des Ringes erniedrigt, wodurch die Retention des sechsgliedrigen Ringes bzw. die Expansion des viergliedrigen Ringes begünstigt wird [32, 35].

1.2.2 Cyclotetrasilazane

Mono- und dilithiierte Octamethylcyclotetrasilazane reagieren mit Fluorsilanen und -boranen bei tiefen Temperaturen unter Erhalt des achtgliedrigen Si–N-Ringgerüsts zu den jeweiligen mono- und disubstituierten Derivaten [36, 37]. Die Reaktionen der substituierten Octamethylcyclotetrasilazane führen bei höheren Reaktionstemperaturen in zunehmendem Maße zur Bildung von kontrahierten Substitutionsprodukten [37 – 40]. Analog dem Gleichgewicht des Hexamethylcyclotrisilazans (vgl. Schema 1) steht das Anion des Octamethylcyclotetrasilazans mit einem isomeren sechs- oder viergliedrigen Anion im Gleichgewicht.



Schema 2

Die Kontraktionstendenz wird auch hier durch thermische, elektronische und kinetische Effekte beeinflusst [37 – 40].

1.3 Precursoren für Keramiken

1.3.1 Klassische Keramikdarstellung binärer Keramiken

Binäre, nichtoxidische Keramiken wie reines Siliciumnitrid (Si₃N₄), Siliciumcarbid (SiC), Siliciumnitrid / Siliciumcarbid-Gemische (Si₃N₄ / SiC), Bornitrid (BN) oder Aluminiumnitrid (AlN) gewinnen als keramische Materialien eine wachsende wirtschaftliche und technische Bedeutung [41]. Die Werkstoffe besitzen eine hohe thermische und oxidative Stabilität, eine geringe elektrische Leitfähigkeit (mit Ausnahme von AlN) und einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [42 – 44]. Bei Erreichen maximaler theoretischer Dichte zählen diese Keramiken zu den härtesten Materialien, die unter Normaldruck hergestellt werden können. Weiterhin besitzen sie eine hohe thermische Schockbeständigkeit, hohe Festigkeit bei erhöhter Temperatur und ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit [42 – 44].

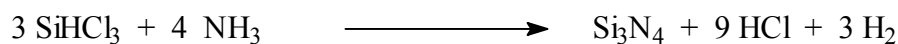
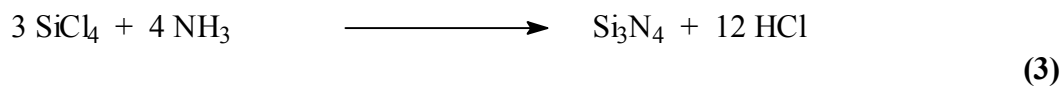
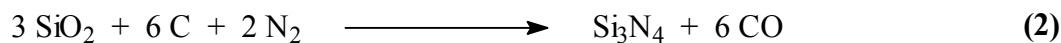
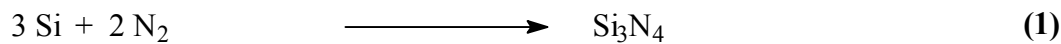
Die SiN-, SiC-, BN- und AlN-Keramiken besitzen aufgrund der genannten Eigenschaften ein hohes Potential für den Einsatz in Bereichen des Maschinen-, Motoren- und Turbinenbaus, der Schneidwerkzeuge sowie in der Elektrotechnik und der Metallurgie [41, 42, 45].

Die Stabilität dieser als Hochleistungskeramiken eingesetzten Werkstoffe resultiert aus der Stärke der kovalenten, heteronuklearen Bindungen zwischen den Elementen, die im Festkörper hochvernetzte Strukturen ausbilden.

Siliciumnitrid kristallisiert in zwei hexagonalen Modifikationen: der metastabilen α - und der hochtemperaturstabilen β -Modifikation. α - Si_3N_4 wandelt sich bei 1650 °C irreversibel in β - Si_3N_4 um. Beide Formen sind aus einem dreidimensionalen Netz von SiN_4 -Tetraedern aufgebaut, unterscheiden sich jedoch durch den Gitterabstand in Richtung der kristallographischen c-Achse, der bei α - Si_3N_4 mehr als die doppelte Länge der β -Modifikation aufweist [42, 46]. Die Elementarzelle von β - Si_3N_4 enthält eine Si_6N_8 -Einheit, während die Elementarzellen von der α -Phase aus $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ -Einheiten bestehen [42, 46].

Zur großtechnischen Darstellung von α - Si_3N_4 haben sich vier Syntheseverfahren, die ausgehend von niedermolekularen Ausgangssubstanzen bei Normaldruck verlaufen, bewährt (vgl. Schema 3).

1. Direkte Nitridierung von Silicium bei 1200 - 1400 °C [41, 42]
2. Carbonitridierung von Siliciumdioxid bei 1500 °C [41, 42, 47]
3. Nitridierung von Tetrachlorsilan bzw. Trichlorsilan mit Ammoniak in Lösung oder in der Gasphase (CVD-Verfahren) bei 600 -1500 °C [42, 48, 49]



Schema 3

Die genannten Darstellungsverfahren (vgl. Schema 3) liefern Gemische aus α - und β - Si_3N_4 [41]. Die Eigenschaften der Siliciumnitrid-Keramiken variieren mit den unterschiedlichen Herstellungsverfahren und der weiteren Aufarbeitung (Sinterverfahren und Formgebungsverfahren). Neben der Verfahrensführung werden die charakteristischen Merkmale durch die Reinheit des Si_3N_4 -Pulvers mitbestimmt [42, 45].

1.3.2 Polymerkeramische Darstellung binärer, ternärer und quaternärer Keramiken

Seit etwa zwanzig Jahren werden neben den klassischen Herstellungsverfahren für keramische Materialien Methoden wie die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD), das Sol-Gel-Verfahren und die Polymer-Pyrolyse zur Darstellung hochreiner Werkstoffe mit definierten Eigenschaften entwickelt. Die neuen Verfahren ermöglichen die Erschließung von Anwendungsgebieten, die auf konventionelle Weise nicht zu realisieren sind. Allen drei Verfahren ist gemein, daß der keramische Festkörper aus molekularen, anorganischen Vorstufen synthetisiert wird.

Im Gegensatz zum Sol-Gel-Prozeß wird die Polymer-Pyrolyse vorwiegend zur Synthese nichtoxidischer, anorganischer Festkörper wie AlN, BN, SiC oder Si₃N₄ eingesetzt. Prinzipiell werden dabei zwei Reaktionsschritte durchgeführt:

1. Herstellung anorganischer Polymere durch chemische oder thermische Polymerisation niedermolekularer Ausgangsverbindungen.
2. Thermolytische Zersetzung (Pyrolyse) der hochmolekularen Verbindungen zu nichtmetallischen anorganischen Feststoffen (Keramisierung).

Die Keramikdarstellung durch Polymer-Pyrolyse besitzt gegenüber den herkömmlichen Verfahren den Vorteil, daß hochreine Ausgangsverbindungen in Form definierter Moleküle eingesetzt werden. Auf diesem Syntheseweg können daher durch Verunreinigung der verwendeten Ausgangsmaterialien bedingte Eigenschaftsverluste minimiert werden. Ein weiterer Vorteil im Vergleich zu den konventionellen Herstellungsverfahren sind die niedrigeren Reaktionstemperaturen (800 - 1200 °C), wodurch sich hohe Energiekosten einsparen lassen.

Zudem bestehen beim Polymer-Pyrolyse-Verfahren gezielte Eingriffmöglichkeiten im Hinblick auf die Produktzusammensetzung durch Variation der atomaren Verhältnisse der eingesetzten Precursormoleküle, wobei der Einbau von Heteroatomen wie z. B. Bor möglich wird. Somit kann die Synthese neuer Pulver und Keramiken im ternären Si-B-N- bzw. quaternären

Si-B-C-N-System realisiert werden. Aufgrund dieser Eduktvariation können maßgeschneiderte Werkstoffe (engineered ceramics) mit Eigenschaftsprofilen hergestellt werden, die sich für ein breites Anwendungsspektrum eignen. Industriell hat sich die Polymer-Pyrolyse bei der Herstellung von Keramikfasern etabliert [50].

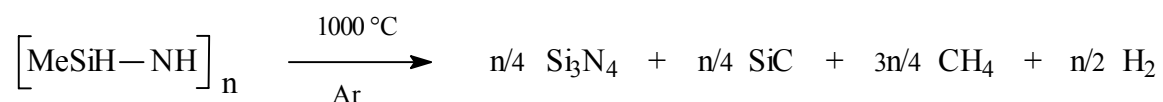
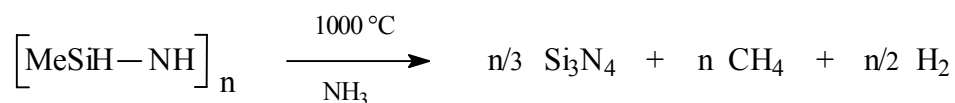
Bei der Festphasen-Pyrolyse definierter Moleküle sollten die Vorläufer einige wichtige Voraussetzungen erfüllen:

1. Leichte Zugänglichkeit
2. Niedriger Dampfdruck, damit die Polymerisation vor dem Verdampfen erfolgt
3. Geringer Masseverlust bei der Pyrolyse

Für eine Gasphasenpyrolyse gelten bis auf Punkt 2 dieselben Voraussetzungen. Hier sind Moleküle erforderlich, die leichter in die Gasphase überführt werden können [51].

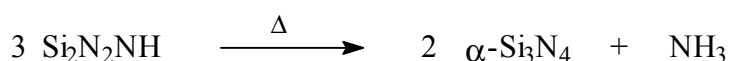
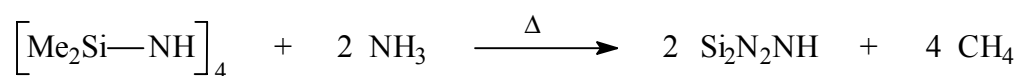
Das Polymer-Pyrolyse-Verfahren eignet sich ebenfalls zur Produktion aller in der klassischen Keramikherstellung bekannten binären Systeme.

Ein Beispiel für die Synthese von Si_3N_4 durch Polymerpyrolyse beruht auf der thermolytischen Zersetzung von Oligo- und Polysilazanen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{RSiR}'\text{NR}'']_n$ mit $\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ (vgl. Schema 4). In Abhängigkeit des eingesetzten Pyrolysegases werden reines Si_3N_4 oder $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Komposite gebildet [52, 53, 54].



Schema 4

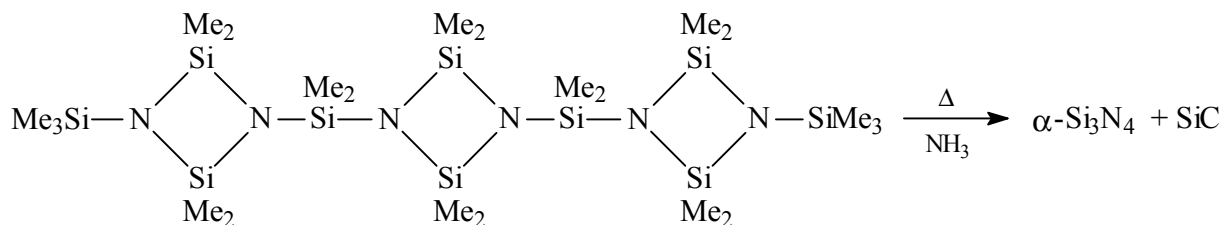
Si_3N_4 läßt sich weiterhin ausgehend von Cyclosilazanen darstellen. Auf diesem Weg gelang *Klingebiel* und *Riedel* 1993 die erste Festphasensynthese von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [55]. In einer Ammonothermalsynthese unter hohem Druck reagiert Octamethylcyclotetrasilazan bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ quantitativ zu kristallinem Siliciumnitridimid und Methan. Bei Temperaturen oberhalb $1000\text{ }^\circ\text{C}$ reagiert Siliciumnitridimid unter Abspaltung von Ammoniak zu röntgenographisch reinem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (vgl. Schema 5) [55].



Schema 5

Der Vorteil dieser Ammonothermalsynthese ist zum einen der Einsatz relativ günstiger und hochreiner Ausgangssubstanzen, zum anderen die Abspaltung gasförmiger Abspaltungsprodukte (CH_4), die gut vom kristallinen Siliciumnitrid abgetrennt werden können. Zudem kann Ammoniak im Kreisprozeß wieder eingesetzt werden.

Über Dimethylsilylgruppierungen gekoppelte Cyclodisilazane stellen ein weiteres Beispiel für geeignete molekulare Precursoren zur Herstellung binärer Keramiken durch Polymer-Pyrolyse dar [56]. Das gekoppelte Ringsystem wird aus monolithiertem 1-Trimethylsilyl-3-fluor-dimethylsilyl-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan über das isomere viergliedrige Kontraktionsprodukt unter Lithiumfluoridabspaltung und Dimerisierung erhalten [34, 3]. Die Verbindung hat eine hohe thermische Stabilität, wodurch das Molekül im Argonstrom für mehrere Tage oberhalb des Siedepunktes ohne Zersetzung erhitzt werden kann. Unter Verwendung von Ammoniak als Pyrolysegas beobachtet man bereits nach 1 h deutliche Polymerisation. Nach anschließender Pyrolyse, die bei 1100 °C beendet ist, erhält man in 55%iger Ausbeute einen röntgenamorphen, schwarzen, keramischen Rückstand, der elementaranalytisch ermittelten formalen Zusammensetzung $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:SiC:SiO}_2 = 75.5\text{:}17.6\text{:}6.0$ Masse % entspricht [56].



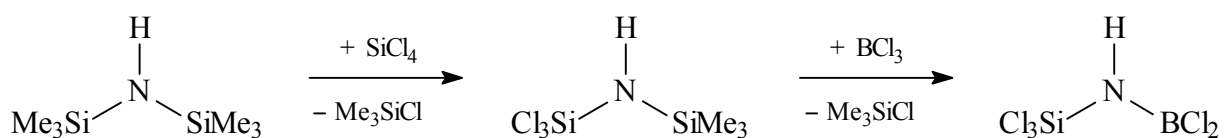
Schema 6

Thermogravimetrische Untersuchungen in strömendem Argon ergaben, daß das Silazan bei Temperaturen oberhalb 400 °C vollständig verdampft. Aufgrund dessen konnte die Verbindung ebenfalls erfolgreich einer Gasphasenpyrolyse unterzogen werden [56]. Gegenüber dem konventionellen Gasphasenverfahren zur Herstellung von Si_3N_4 (siehe Schema 3 (3)), das bei 1200 und 1400 °C durchgeführt werden muß, um chlorfreie Produkte zu erhalten [49], kann das Silazan bereits bei 1100 °C umgesetzt werden [56].

Eine Optimierung der Eigenschaften der keramischen Materialien kann durch den Übergang in das ternäre Si–B–N-System bzw. das quaternäre Si–B–C–N-System erreicht werden, also durch Kombination der positiven Eigenschaften der binären Keramiken. Von den neuen keramischen Materialien, die auf den Elementen Bor, Silicium, Stickstoff und Kohlenstoff basieren, werden exzellente Hochtemperatur-Eigenschaften wie z. B. verbesserte Oxidations- und Kriechbeständigkeit, hohe Bruchzähigkeit und Festigkeit und ein verbessertes Thermoschock-Verhalten erwartet [57, 58].

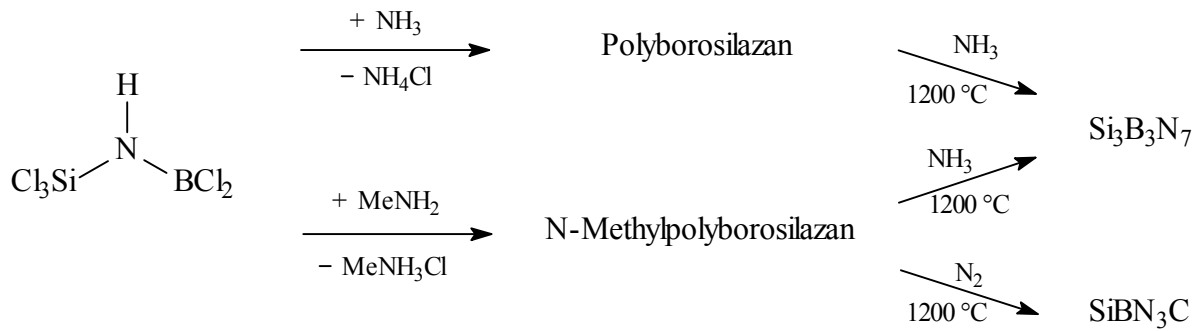
Borhaltige Polyorganosilazane wurden in den letzten Jahren als Precursormaterialien zur Synthese hochtemperaturstabiler Si–B–C–N-Keramiken entwickelt [57 – 60]. Eine geeignete Darstellung von Polyborosilazanen besteht in der Polykondensation von chlosubstituierten Organosilylboranen und Trichlorsilylaminodichlorboran mit Ammoniak, Aminen und Bis(trimethylsilyl)carbodiimiden [59 – 61].

Das Trichlorsilylaminodichlorboran, ein bereits erfolgreich in der chemischen Industrie getestetes Precursormolekül, ist ausgehend von Hexamethyldisilazan in zwei Reaktionsschritten zugänglich (vgl. Gleichung 5) [62]. Bei der Umsetzung mit Tetrachlorsilan entsteht unter Chlortrimethylsilanabspaltung das Zwischenprodukt Trichlortrimethylsilazan, das mit Trichlorboran unter weiterer Chlortrimethylsilanabspaltung zum Trichlorsilylaminodichlorboran reagiert [63, 64]. Das Abspaltungsprodukt Chlortrimethylsilan kann zur Herstellung des Hexamethyldisilazans eingesetzt werden.



Gleichung 5

Durch Zugabe von Ammoniak tritt eine Vernetzung zu einem Polyborosilazan ein, aus dem bei der Pyrolyse im Ammoniakstrom ein reines ternäres Nitrid in Form eines amorphen Netzwerkes entsteht (vgl. Schema 7) [62]. Die Vernetzung mit Methylamin bildet ein Polymer mit einstellbarer Viskosität, aus dem durch Pyrolyse wahlweise unter Ammoniak das reine Nitrid oder unter Stickstoff ein Siliciumborcarbonitrid gebildet wird [62].



Schema 7

Allgemein läßt sich festhalten, daß die thermische Stabilität der amorphen ternären Keramiken um ca. 200 °C höher ist als die der kristallinen binären Komponenten. Die Zersetzungstemperatur erhöht sich um weitere 200 °C, wenn man durch Einführung von Kohlenstoff in das Netzwerk zum quaternären Si-B-C-N-System gelangt (vgl. Abbildung 1) [60].

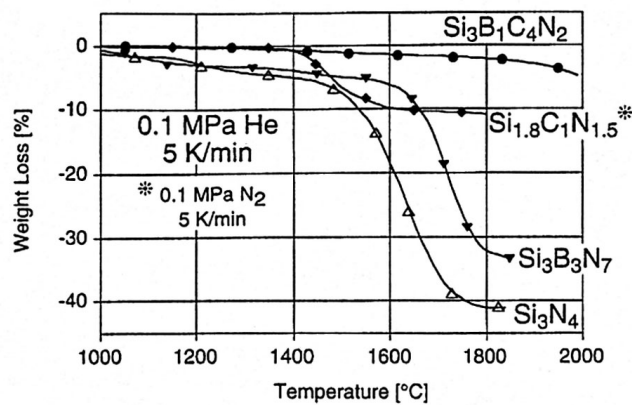


Abbildung 1

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Erhaltung der amorphen Mikrostruktur des quaternären Materials bis 1900 °C, was bisher ohne Beispiel ist [60]. Die Einsatztemperatur dieses Werkstoffes erhöht sich gegenüber metallischen Superlegierungen um 300 - 400 °C. Zudem hat die SiBN₃C-Keramik im Gegensatz zu anderen Nitriden eine hohe Oxidationsstabilität, da sich während der Oxidation eine doppelte Passivierungsschicht (außen SiO₂-reich, darunter BN-reich) bildet [60].

Auch im ternären Si–B–N- bzw. quaternären Si–B–C–N-System finden Cyclosilazanmoleküle als Ausgangssubstanzen Anwendung. Fluorborylgekoppelte Cyclotri- und Cyclotetrasilazane stellen im Hinblick auf molekulare Zusammensetzung und Molmasse geeignete Precursoren für die Darstellung von Si₃N₄/SiC/BN-Kompositkeramiken dar [65, 66]. Die thermische Zersetzung fluorborylgekoppelter Cyclosilazane bei 1100 °C liefert ein röntgenamorphes Reaktionsprodukt (Si₃N₄/SiC/BN), das erst bei 1700 °C zu kristallisieren beginnt [65, 66].

2 Problemstellung

Cyclosilazane haben sich in der Vergangenheit als geeignete Ausgangsmoleküle für die Keramikdarstellung im binären System erwiesen [54, 55]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Cyclosilazane und Fluorborazine gekoppelt werden, um Precursormoleküle für das ternäre Si–B–N- und quaternäre Si–B–C–N-System zu erhalten. Ternäre bzw. quaternäre Keramiken weisen verbesserte Hochtemperatur-Eigenschaften auf, was sich z. B. in einer Erhöhung der Kristallisationsgrenze insbesondere quaternärer Systeme zeigt. Der Beginn der Kristallisation ist jedoch nicht nur eine Funktion der vertretenen Elemente, sondern wird ebenfalls durch ihre molare Zusammensetzung beeinflusst [67, 68]. Um diesen Einfluß eingehender untersuchen zu können, sollen durch Kopplung der B–N- und Si–N-Verbindungen in unterschiedlichen molaren Verhältnissen beliebige atomare Si–B–N-Verhältnisse bereits im Ausgangsmolekül eingestellt werden.

Ein nicht unerhebliches Problem bei der Polymerisation der Precursormoleküle ist die Abtrennung thermolytisch abgespaltener Salze, wie z. B. NH_4Cl (vgl. Schema 7, S. 11). Ein weiteres Ziel der Kopplungsreaktionen ist daher die Synthese halogenfreier Precursormoleküle bzw. fluorhaltiger Systeme, die mit Hexamethyldisilazan unter Abspaltung des gasförmigen Fluorsilans polymerisiert werden können. Zudem sollen die Moleküle einen niedrigen Dampfdruck besitzen, so daß sie vor dem Verdampfen polymerisieren, was durch das hohe Molekulargewicht der gekoppelten Ringsysteme gegeben sein sollte.

Um gezielt Precursormoleküle mit definierten Eigenschaften synthetisieren zu können, müssen die chemischen Eigenschaften und das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen eingehend untersucht werden. Einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit bildet daher die Synthese von neuen Bis(silyl)cyclodisilazanen und NH-funktionellen Cyclodi-, Cyclotri- und Cyclotetrasilazanen, die zur Kopplung mit Fluorborazinen geeignet sind. Von besonderem Interesse ist die Untersuchung des Kontraktions- und Expansionsverhaltens der Si–N-Ringverbindungen. Die Anfertigung von Kristallstrukturanalysen soll zur Sicherung der Ergebnisse beitragen.

3 Ergebnisse und Diskussion

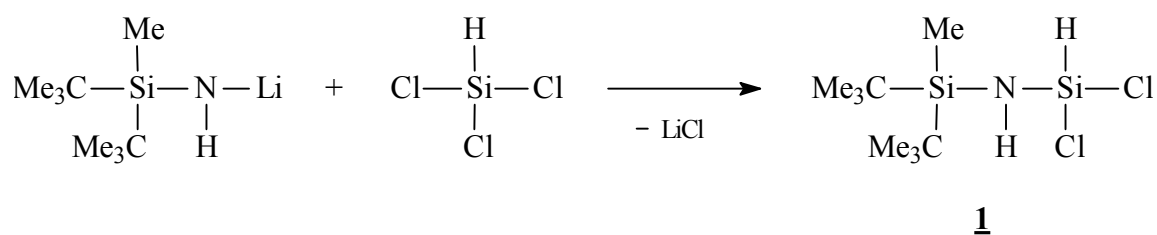
3.1 Silylsubstituierte Cyclodisilazane

Die Ringgröße von Silicium-Stickstoff-Heterocyclen wird u. a. durch den sterischen Anspruch des stickstoffgebundenen Substituenten bestimmt [13]. Der Einsatz von Synthesebausteinen mit sterisch anspruchsvollen Silylgruppierungen gewährleistet die Bildung viergliedriger Ringe. In der vorliegenden Arbeit wird die thermische Lithiumhalogenidabspaltung aus monolithiierten Aminodi- bzw. -trihalogenisilanen zur Darstellung der Bis(silyl)cyclodisilazane genutzt [13-20].

3.1.1 Synthesebausteine zur Darstellung silylsubstituierter Cyclodisilazane

3.1.1.1 Synthese von Di-tert.-butylmethylsilylaminodichlorsilan

Die gezielte Darstellung von Di-tert.-butylmethylsilylaminodichlorsilan **1**, einem geeigneten Synthesebaustein zur Darstellung eines chlorfunktionellen Bis(silyl)cyclodisilazans, gelingt durch Umsetzung des lithiierten Di-tert.-butylmethylsilylamins [69] mit Trichlorsilan bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C.



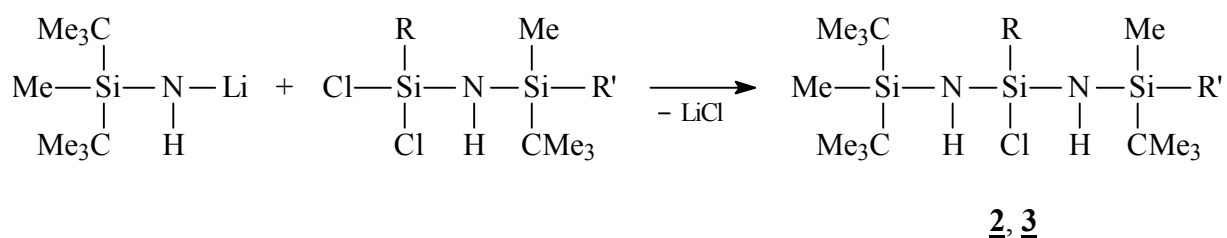
Gleichung 6

Um die Bildung des Disubstitutionsproduktes zurückzudrängen, wird das Chlorsilan vorgelegt und das lithiierte Amin langsam zugetropft. Bei dieser Reaktionsführung ist das Chlorsilan ständig im Überschuß vorhanden.

Verbindung **1** ist eine farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeit, die aufgrund der stabilisierenden Wirkung des sterisch anspruchsvollen Silylsubstituenten keine Neigung zur Kondensation zeigt.

3.1.1.2 Synthese von Bis(silylamino)chlor- und -dichlorsilan

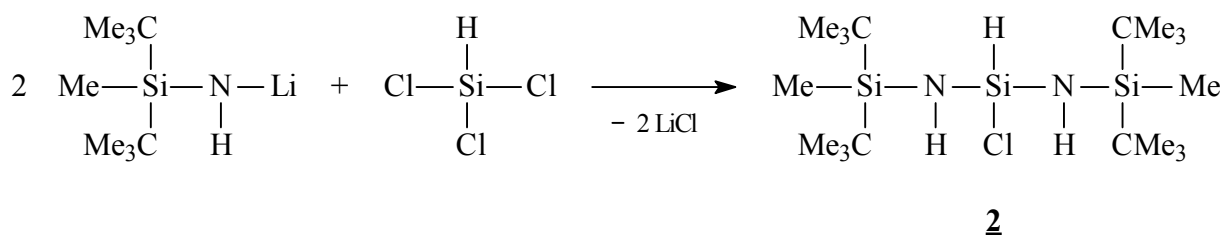
Durch Umsetzung von lithiiertem Di-tert.-butylmethylsilylamin mit dem entsprechenden Silylaminodi- bzw. -trichlorsilan im Molverhältnis 1:1 kann das symmetrisch substituierte Bis(silylamino)chlorsilan **2** und das unsymmetrisch silylsubstituierte Bis(silylamino)dichlorsilan **3** dargestellt werden.



Gleichung 7

Verb.	R	R'
2	H	CMe ₃
3	Cl	Me

Eine andere Möglichkeit, Verbindung **2** darzustellen, ist durch Umsetzung von zwei Mol lithiiertem Di-tert.-butylmethylsilylamin mit einem Mol Trichlorsilan gegeben.



Gleichung 8

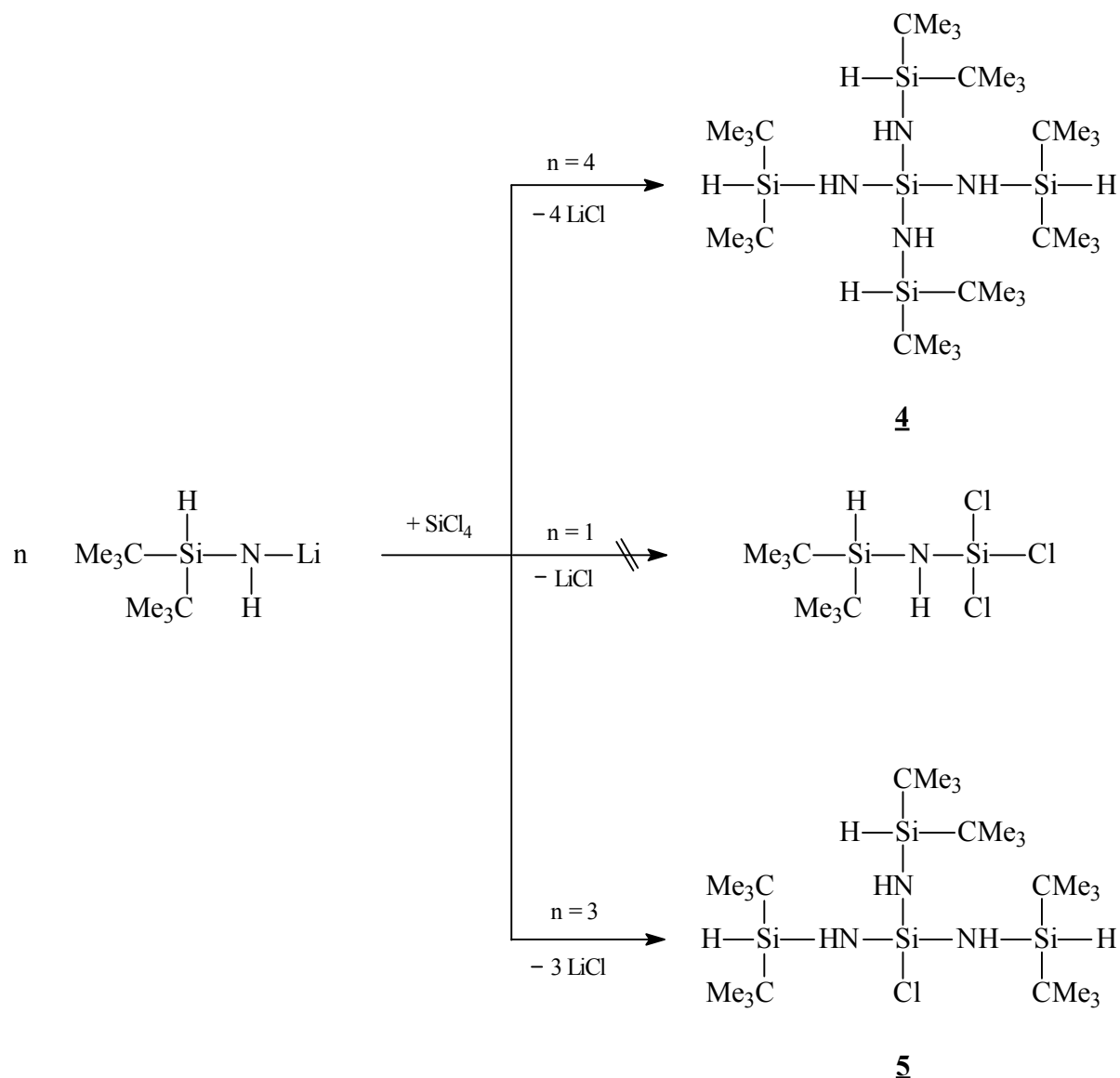
Im Gegensatz zum Bis(di-tert.-butylmethylsilylamino)dichlorsilan findet man im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des symmetrisch substituierten Bis(silylamino)chlorsilans **2** für die tert.-Butylgruppierungen zwei Signale gleicher Intensität. Die tert.-Butylgruppierungen eines Silylsubstituenten haben somit eine unterschiedliche chemische Umgebung, was auf die Prochiralität des zentralen Siliciumatoms zurückzuführen ist.

Bei den Verbindungen **2** und **3** handelt es sich um farblose Flüssigkeiten, die durch Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten werden. Sie gehen analog Silylaminochlorsilanen keine Kondensationsreaktionen ein und sind nur wenig hydrolyseempfindlich.

3.1.1.3 Synthese von Tris(silylamino)chlorsilan und Tetrakis(silylamino)silan

Bei der Umsetzung von lithiiertem Di-tert.-butylsilylamin mit äquimolarer Menge Tetrachlorsilan kommt es nicht - wie aufgrund des sterischen Anspruchs der Silylsubstituenten zu erwarten wäre - zur Bildung des Silylaminotrichlorsilans als Ausgangssubstanz zur Synthese eines chlorfunktionellen Bis(silyl)cyclodisilazans.

Stattdessen werden bei Raumtemperatur alle vier Chloratome durch Silylaminogruppierungen substituiert und man erhält das Tetrakis(di-tert.-butylsilylamino)silan **4**. Senkt man die Reaktionstemperatur auf 0 °C, so werden nur drei Chloratome durch Silylaminogruppierungen ersetzt und es kommt zur Bildung des Tris(di-tert.-butylsilylamino)chlorsilans **5**. Eine weitere Absenkung der Temperatur führt unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zur Bildung des Mono- bzw. Disubstitutionsproduktes.



Gleichung 9

Ein analoges Tetrakis(silylamino)silan wurde gezielt durch Umsetzung von vier Mol monolithiertem Di-tert.-butylmethylsilylamin mit einem Mol Tetrafluorsilan dargestellt [69].

Das Tetrakis(di-tert.-butylsilylamino)silan **4** und das Tris(di-tert.-butylsilylamino)chlorsilan **5** sind farblose Feststoffe, die durch Kristallisation aus n-Hexan rein erhalten werden.

Von Verbindung **4** können durch Umkristallisieren in n-Hexan röntgentaugliche Kristalle erhalten werden. Das Tetrakis(di-tert.-butylsilylamino)silan **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnna. Abbildung 2 gibt Verbindung **4** im Festkörper wieder, die Tabellen 1 und 2 zeigen ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

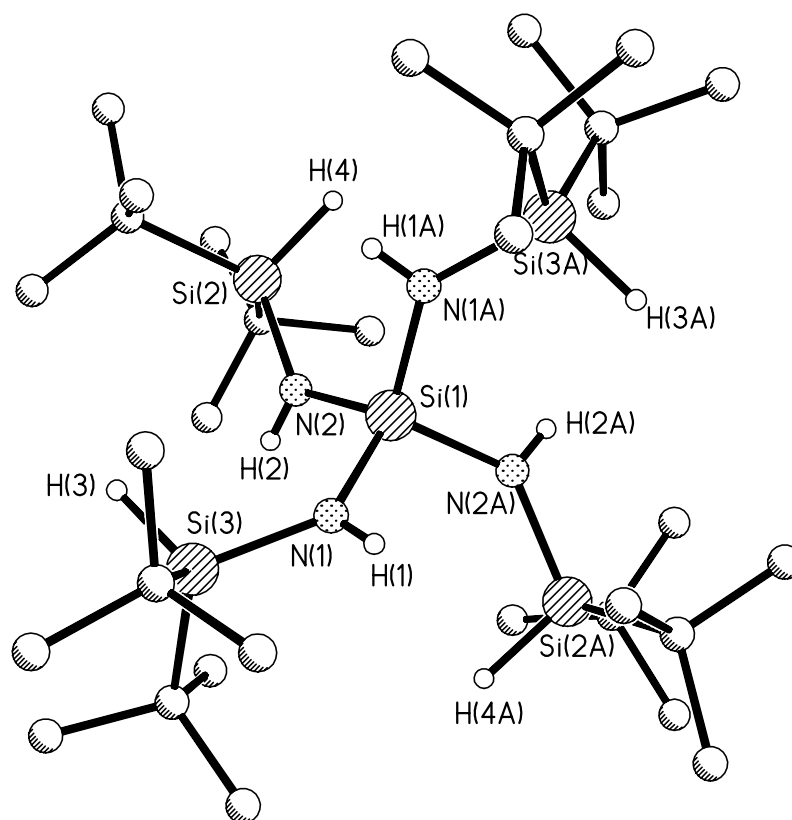


Abbildung 2: Kristallstruktur von Verbindung **4**

Si(1)-N(1)	171.21(15)	Si(2)-H(4)	138.5(17)
Si(1)-N(2)	171.32(15)	Si(3)-H(3)	138.6(17)
Si(3)-N(1)	171.96(16)	N(1)-H(1)	75.8(18)
Si(2)-N(2)	172.68(16)	N(2)-H(2)	75.6(19)

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung **4**

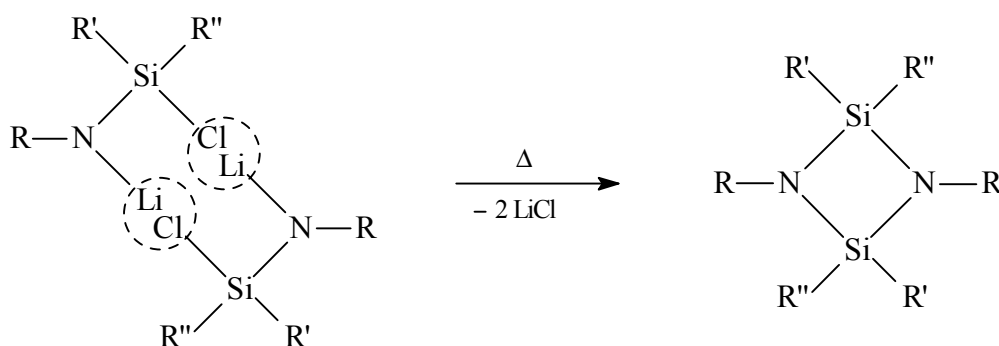
N(1A)-Si(1)-N(1)	116.14(11)	Si(1)-N(1)-Si(3)	135.43(10)
N(1A)-Si(1)-N(2)	106.14(7)	Si(1)-N(1)-H(1)	113.2(16)
N(1)-Si(1)-N(2)	106.32(7)	Si(3)-N(1)-H(1)	111.3(16)
N(1A)-Si(1)-N(2A)	106.32(7)	Si(1)-N(2)-Si(2)	134.67(10)
N(1)-Si(1)-N(2A)	106.14(7)	Si(1)-N(2)-H(2)	112.2(17)
N(2)-Si(1)-N(2A)	116.20(11)	Si(2)-N(2)-H(2)	112.8(17)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung **4**

Eine Elementarzelle der Verbindung **4** beinhaltet vier Moleküle. Jedes der vier Moleküle liegt auf einer zweizähligen Achse (C_2). Die Si–N-Bindungsabstände entsprechen mit Werten zwischen 171.2 pm und 172.7 pm denen einer Si–N-Einfachbindung. Die Stickstoffatome N(1) und N(2) sind mit Winkelsummen von 359.9° bzw. 359.7° trigonal planar umgeben. Aufgrund der Stellung der tert.-Butylgruppierungen der Silylsubstituenten und der daraus resultierenden sterischen Behinderung sind die Winkel N(1)-Si(1)-N(1A) und N(2)-Si(1)-N(2A) am zentralen Siliciumatom mit 116.1° bzw. 116.2° im Vergleich zu den übrigen N-Si-N-Winkeln (106.1° bzw. 106.3°) aufgeweitet. Dasselbe Phänomen ist bei der Kristallstruktur des Tetrakis(methylamino)silans zu beobachten [70].

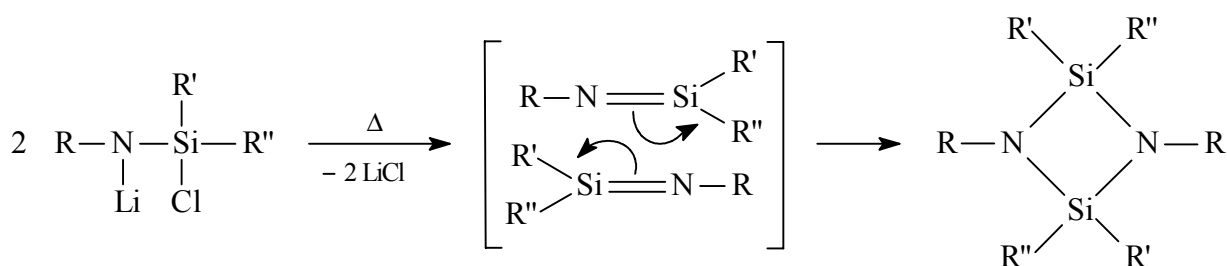
3.1.2 Synthese silylsubstituierter Cyclodisilazane

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Silicium-Stickstoff-Heterocyclen werden durch Lithiierung des entsprechenden Silylaminodichlorsilans, Bis(silylamino)dichlor- bzw. -chlorsilans und anschließende thermische Lithiumchloridabspaltung dargestellt (vgl. Gleichung 4). Für die Salzeliminierung können zwei Mechanismen diskutiert werden. Im folgenden wird die intermolekulare Lithiumchloridabspaltung dargestellt.



Mechanismus 1

Wie Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen, z. B. Benzaldehyd, zeigen konnten, ähnelt das Reaktionsverhalten der lithiierten Aminochlorsilane dem der Iminosilane. Daher kann ein zweiter Mechanismus formuliert werden, in dem der Ringschluß durch (2+2)-Cycloaddition zweier Iminosilane, die intermediär durch intramolekulare Lithiumchloridabspaltung gebildet werden, erfolgt.

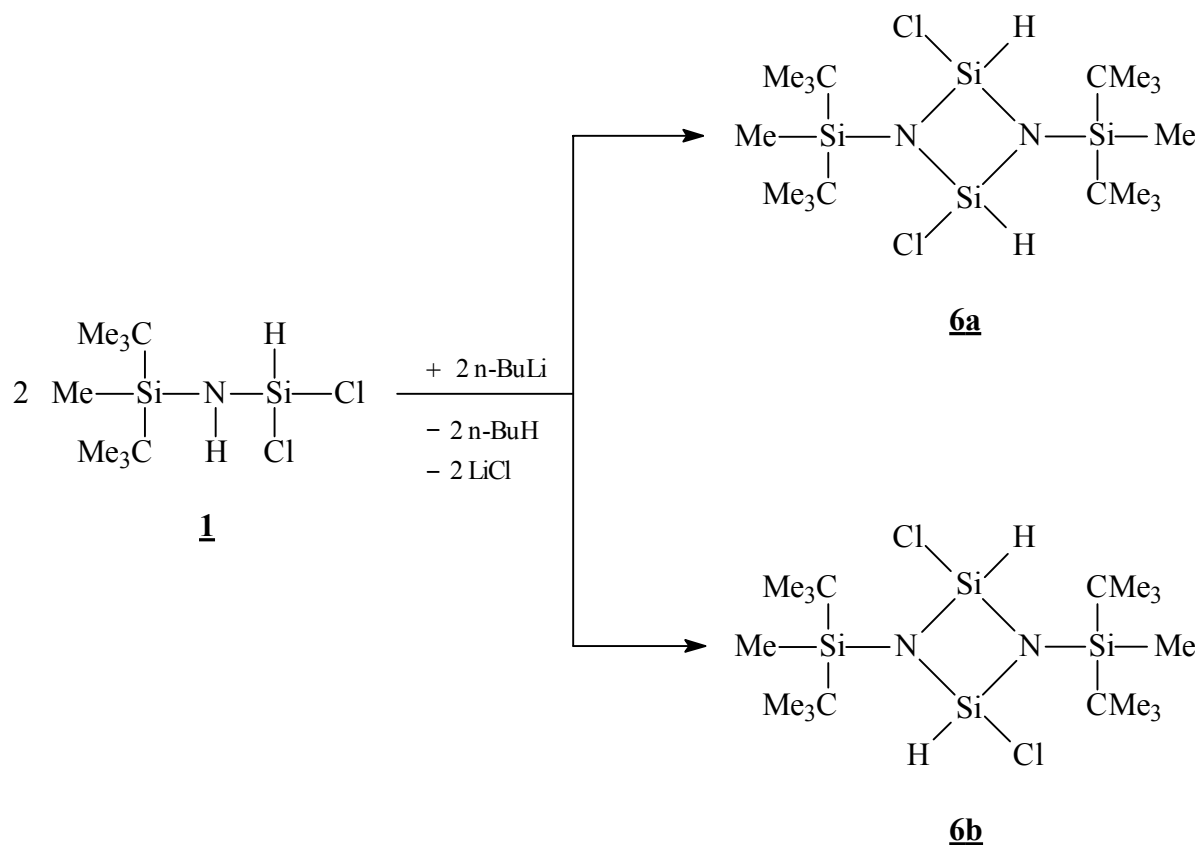


Mechanismus 2

Aufgrund der nicht ausreichenden kinetischen Stabilisierung der Si–N-Doppelbindung gelang es bisher nicht, derartige in situ gebildete Iminosilane zu isolieren [71]. Man kann davon ausgehen, daß voluminösere Substituenten R den Reaktionsverlauf nach Mechanismus 2 begünstigen, da ihr sterischer Anspruch eine räumliche Annäherung des Lithium- und Chloratoms zur Folge hat. Die intramolekulare Salzeliminierung findet somit bevorzugt statt.

3.1.2.1 Synthese von 1,3-Bis(silyl)-2,4-dichlor-2,4-dihydridocyclodisilazan

Die Umsetzung des Di-tert.-butylmethylsilylaminodichlorsilans **1** mit äquimolarer Menge n-Butyllithium führt unter thermischer Lithiumchloridabspaltung zur Bildung des 1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,4-dichlor-2,4-dihydridocyclodisilazans **6**.



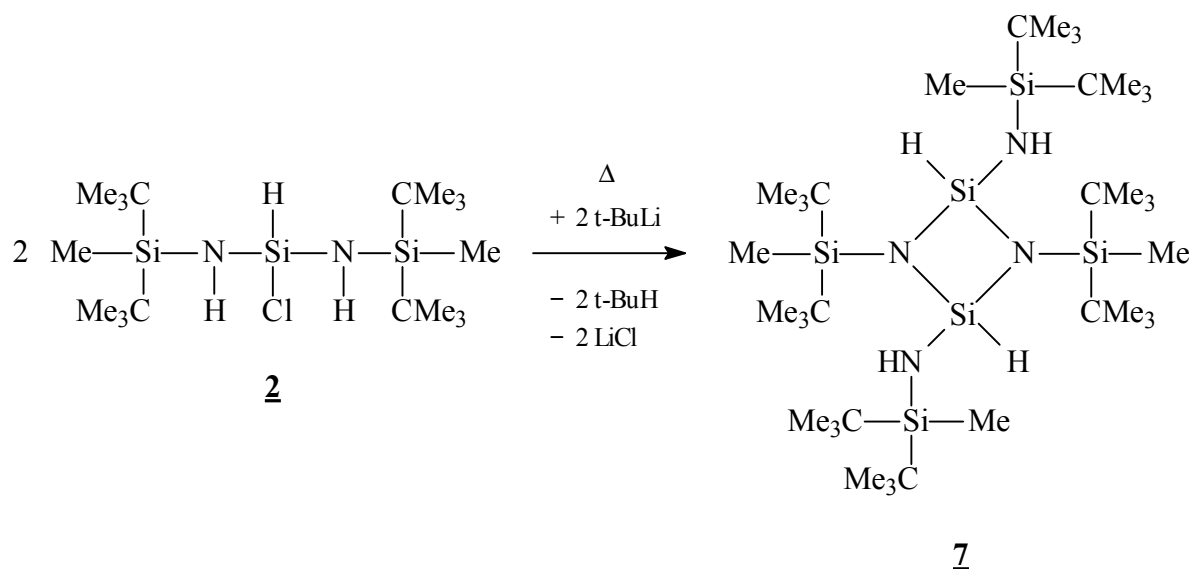
Gleichung 10

Verbindung **6** wird als cis/trans-Isomerengemisch im Verhältnis 2:1 erhalten. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum findet man für ein Isomer neben der $^1J_{\text{SiH}}$ - eine $^3J_{\text{SiH}}$ -Kopplung, die dem cis-Isomer zuzuordnen ist.

Zu Verbindung **6** existiert ein analoges 1,3-Bis(tert.-butyl)cyclodisilazan [13]. Das cis/trans-Isomerengemisch dieser Ringverbindung liegt im Gegensatz zu Verbindung **6** im Verhältnis 1:2 vor. Das ^{29}Si -NMR-Signal des Ringsiliciumatoms von **6** ist mit $\delta = -25.90$ ppm im Vergleich zur alkylsubstituierten Verbindung mit $\delta = -33.37$ ppm (cis-Isomer) bzw. -37.87 ppm (trans-Isomer) weiter tieffeldverschoben [13]. Die höhere Elektronendichte am Silicium der Alkylverbindung läßt sich dadurch erklären, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ausschließlich mit den d-Orbitalen des Ringsiliciumatoms, und nicht wie in Verbindung **6** zusätzlich mit denen des Silylsubstituenten, in Wechselwirkung treten kann.

3.1.2.2 Synthese von 1,3-Bis(silyl)-2,4-dihydrido-2,4-bis(silylamino)cyclodisilazan

Das erste amino-hydridofunktionelle Bis(silyl)cyclodisilazan **7** kann durch thermische Lithiumchlorideliminierung aus dem monolithiierten Bis(di-tert.-butylmethylsilylamino)chlorsilan **2** dargestellt werden. Die Lithiierung des Bis(silylamino)chlorsilans erfolgt mit tert.-Butyllithium bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Gleichung 11

Der hohe sterische Anspruch der Aminosubstituenten an den Ringsiliciumatomen läßt auf die Bildung des trans-Isomers schließen. Ein zweites Isomer konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **7** zeigt für die tert.-Butylgruppierungen drei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:1, was bedeutet, daß je zwei tert.-Butylsubstituenten einer Silylgruppierung aufgrund des prochiralen Ringsiliciumatoms chemisch nicht äquivalent sind. Die Signale können jedoch nicht eindeutig den tert.-Butylgruppierungen des stickstoffgebundenen Silylsubstituenten bzw. des ringgebundenen Silylamino-substituenten zugeordnet werden.

Von Verbindung **7** können durch Umkristallisieren in einem Gemisch von n-Hexan/THF röntgentaugliche Kristalle erhalten werden. Das 1,3-Bis(silyl)-2,4-dihydrido-2,4-bis(silylamino)cyclodisilazan **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form farbloser Plättchen. Abbildung 3 zeigt Verbindung **7** im Festkörper, in den Tabellen 3 und 4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

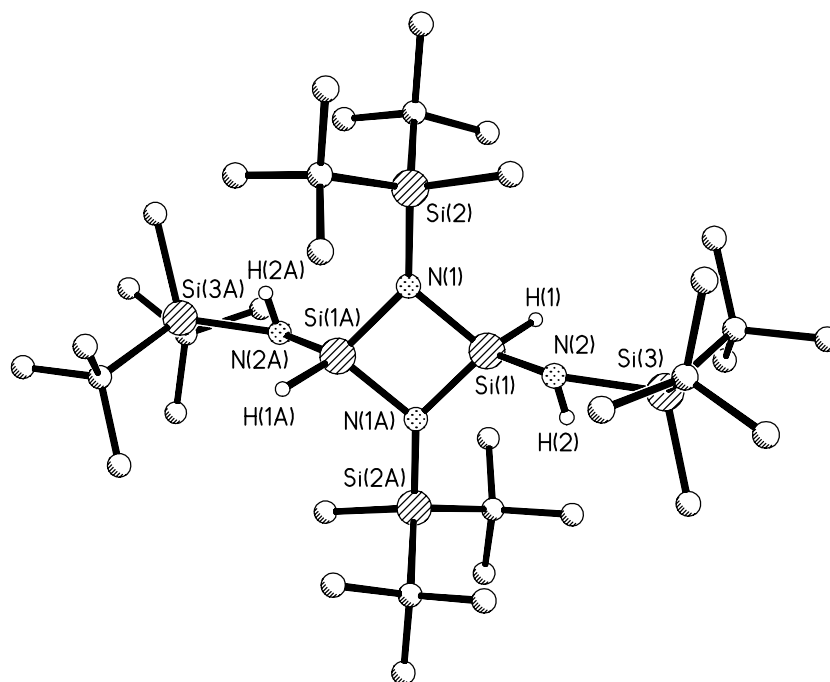


Abbildung 3: Kristallstruktur von Verbindung 7

Si(2)-N(1)	173.7(3)	Si(1)-N(2)	168.9(10)
Si(3)-N(2)	180.0(9)	Si(1)-H(1)	140(4)
N(1)-Si(1A)	174.5(4)	N(2)-H(2)	77.2(18)
N(1)-Si(1)	175.6(4)		

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung 7

Si(2)-N(1)-Si(1A)	138.04(19)	H(2)-N(2)-Si(1)	96(3)
Si(2)-N(1)-Si(1)	130.78(18)	H(2)-N(2)-Si(3)	70(4)
Si(1A)-N(1)-Si(1)	91.14(18)	Si(1)-N(2)-Si(3)	140.1(7)
N(1A)-Si(1)-N(1)	88.86(18)		

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung 7

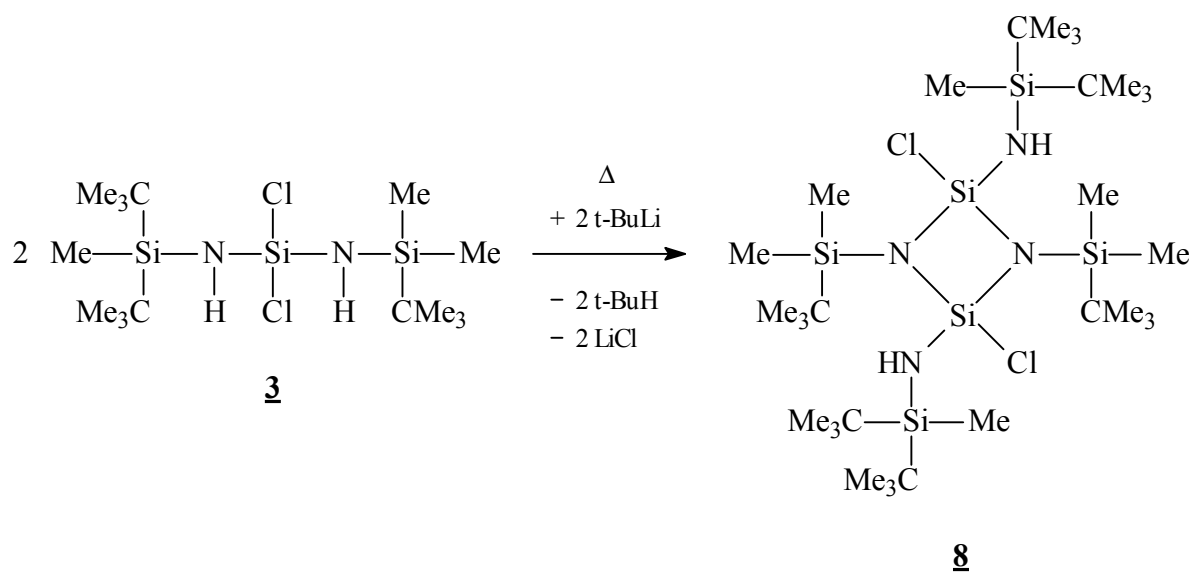
Das Cyclodisilazan 7 besitzt ein planares Ringgerüst mit einem Inversionszentrum in der Ringmitte. Die Ringstickstoffatome sind mit einer Winkelsumme von 360.0° trigonal planar umgeben, somit liegen die Siliciumatome Si(2) und Si(2A) ebenfalls in der Ringebene. Die am Ringstickstoff gebundenen Silylsubstituenten knicken aufgrund des sterischen Anspruchs der tert.-Butylgruppierungen um 3.6° von der gedachten Linie N(1)⋯N(1A) in Richtung des Siliciumatoms Si(1) bzw. Si(1A) ab.

Das Stickstoffatom des Silylamino-substituenten weist mit einer Winkelsumme von 306.1° eine trigonal pyramidale Koordinationsgeometrie auf.

Der Ringinnenwinkel am Stickstoff beträgt 91.1° , der am Ringsilicium 88.9° . Die Si–N–Ringbindungen sind mit Werten zwischen 174.5 pm und 175.6 pm länger als die exocyclischen Si(2)–N(1)-Bindungen (173.7 pm). Die Si(1)–N(2)-Bindung vom Ringsiliciumatom zum Aminosubstituenten weist mit 168.9 pm den kürzesten, die benachbarte Si(3)–N(2)-Bindung mit 180.0 pm den längsten Si–N-Bindungsabstand innerhalb des Moleküls auf.

3.1.2.3 Synthese von 1,3-Bis(silyl)-2,4-dichlor-2,4-bis(silylamino)cyclodisilazan

Die Lithiierung des unsymmetrisch silylsubstituierten Bis(amino)dichlorsilans **3** mit tert.-Butyllithium bei -70°C führt unter thermischer Lithiumchlorideliminierung zur Bildung des amino-chlorfunktionellen Bis(silyl)cyclodisilazans **8**.



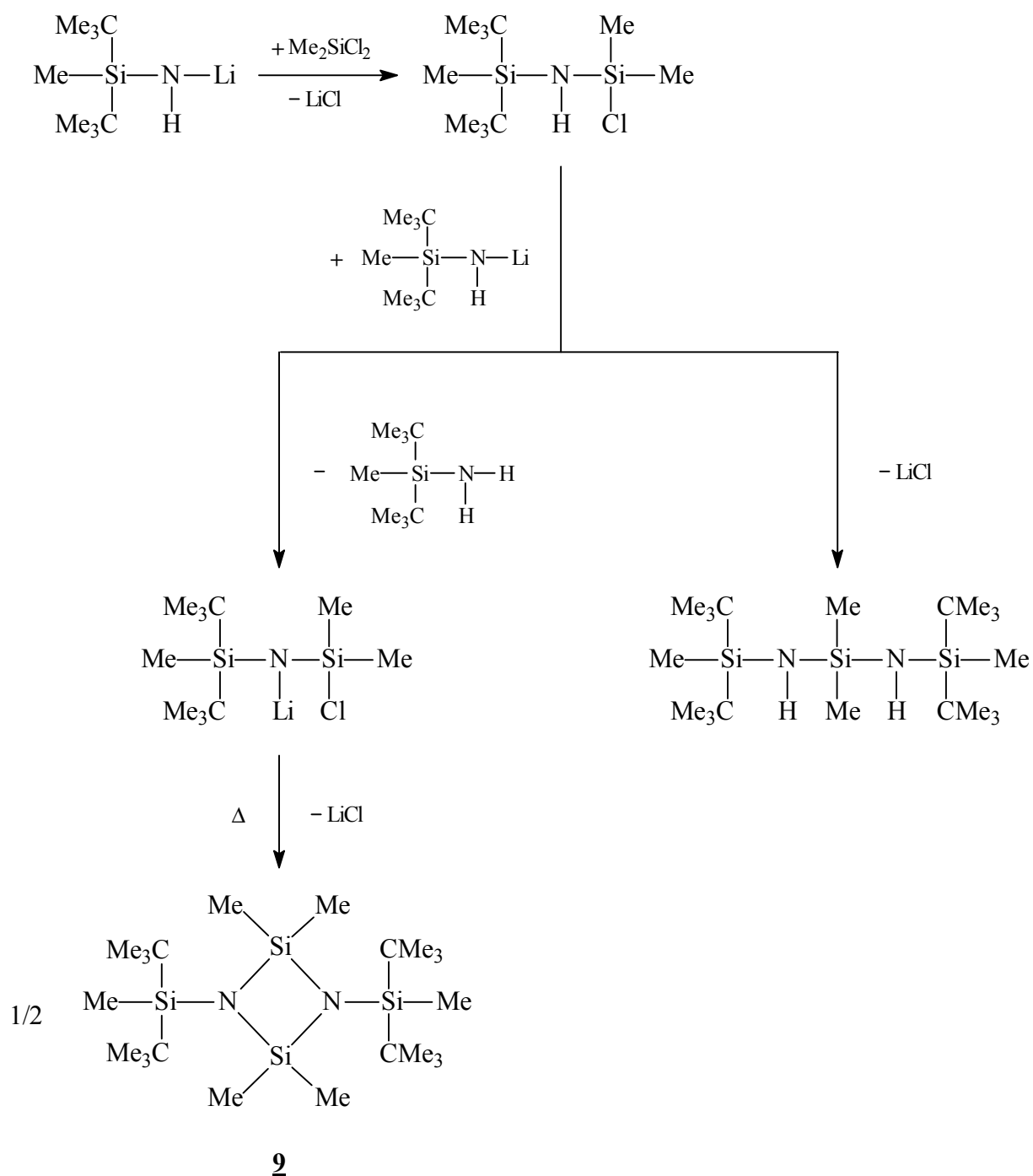
Gleichung 12

Verbindung **8** ist ein farbloser Feststoff, der durch Umkristallisieren aus n-Hexan rein erhalten wird. Wie bei Verbindung **7** durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt, wird aufgrund der sterisch anspruchsvollen Silylamino-substituenten ebenfalls die Bildung des trans-Isomers angenommen.

Sowohl die zwei Methylgruppierungen des am Ringstickstoff gebundenen Silylsubstituenten als auch die beiden tert.-Butylgruppierungen des Silylamino-substituenten sind aufgrund des prochiralen Ringsiliciumatoms chemisch nicht äquivalent. Daher zeigt das ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum von **8** für diese Gruppierungen je zwei Signale gleicher Intensität.

3.1.2.4 Synthese von 1,3-Bis(silyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan

Bei der Darstellung von Bis(di-tert.-butylmethylsilylamino)dimethylsilan [72] entsteht durch Umsetzung der bimolaren Menge monolithierten Silylamins mit Dichlordimethylsilan als Nebenprodukt das 1,3-Bis(silyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan **9**. Die Bildung des Cyclodisilazans ist auf eine Umlithierung auf der Stufe des Monosubstitutionsproduktes unter Rückbildung des Silylamins zurückzuführen.



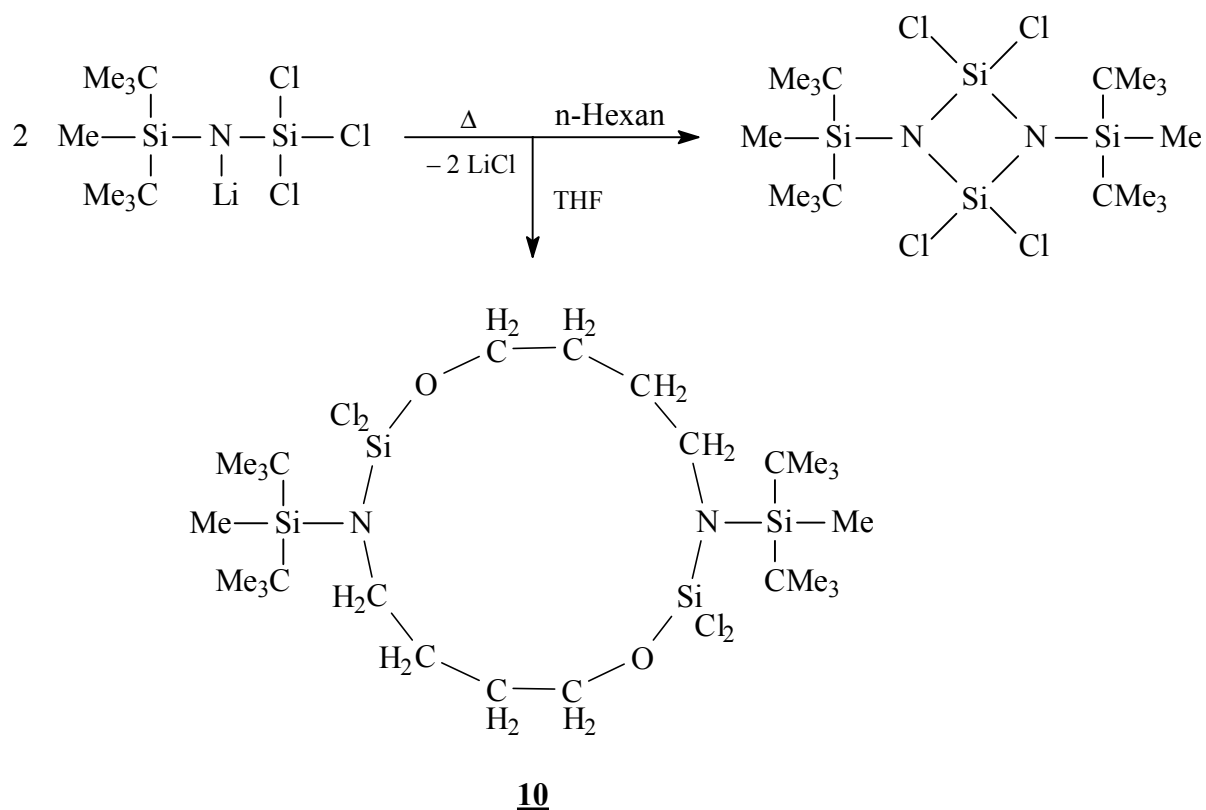
Gleichung 13

Verbindung **9** wird in 15%iger Ausbeute erhalten und kristallisiert aus n-Hexan als farbloser Feststoff aus.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt für das Ringsiliciumatom des methylsubstituierten Cyclodisilazans **9** eine stark tieffeldverschobene Resonanz ($\delta = 3.35$ ppm) im Vergleich zu der Verschiebung des analogen chlor- ($\delta = -37.67$ ppm) bzw. fluorhaltigen ($\delta = -73.73$ ppm) Derivates [20, 10]. Der $-I$ -Effekt der Halogenatome führt zu einer Erhöhung des $p\pi$ - $d\pi$ -Bindungsanteils der Si–N-Ringbindung. Zudem treten die π -Elektronen der Halogene mit den d-Orbitalen des Siliciumatoms in Wechselwirkung. Aus diesen beiden Effekten resultiert die höhere Elektronendichte am halogenfunktionellen Ringsiliciumatom.

3.1.2.5 Synthese eines vierzehngliedrigen Makrocyclus

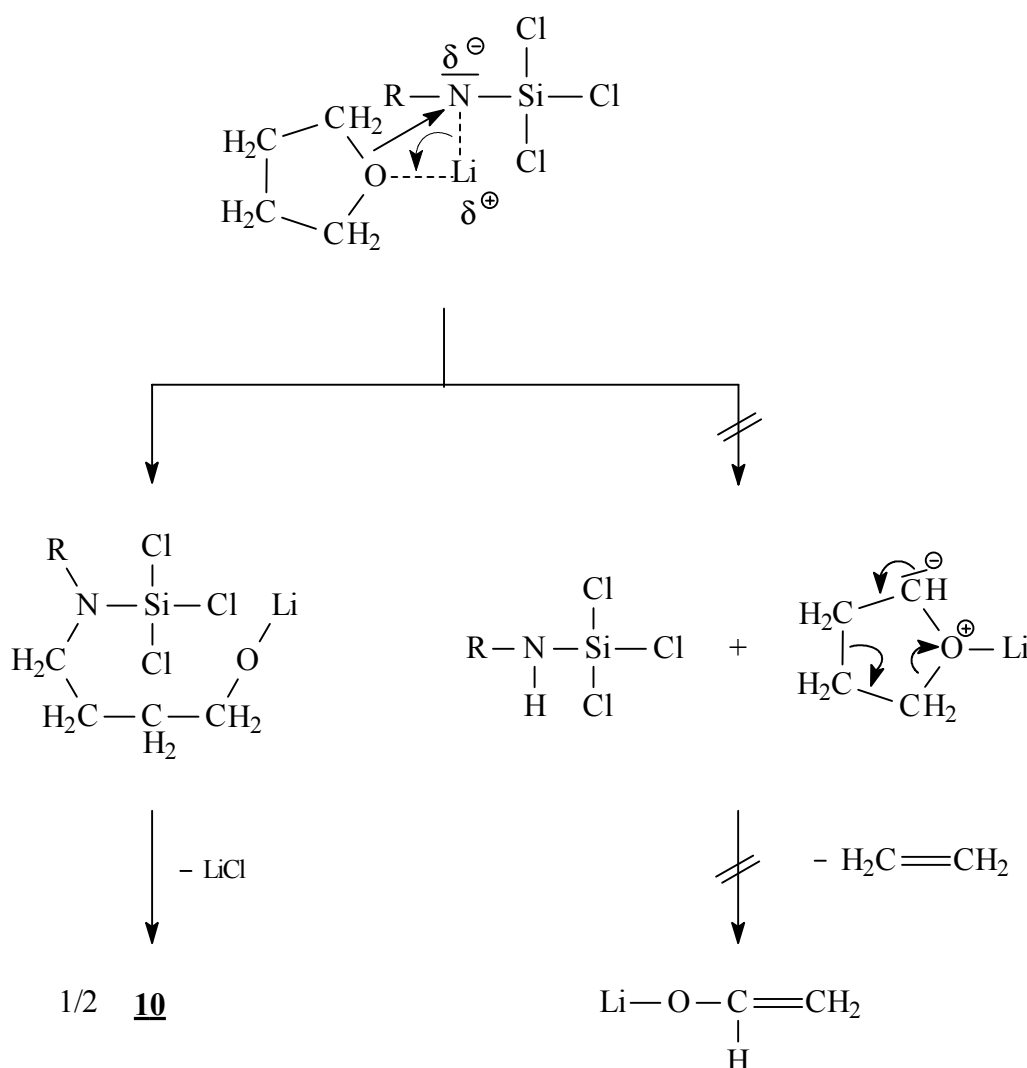
Die Lithiierung von Di-tert.-butylmethylsilylamino-trichlorsilan führt in n-Hexan unter thermischer Lithiumchloridabspaltung zur Bildung des chlorfunktionellen Bis(silyl)cyclodisilazans (vgl. Gleichung 14) [20]. Bei Zugabe von THF zum Reaktionsgemisch wird statt des erwarteten Cyclodisilazans der Makrocyclus **10** isoliert [73].



Gleichung 14

Die Koordination des THF-Sauerstoffatoms an das Lithiumatom steigert häufig die Reaktivität von Lithiumorganyle. In vielen Fällen, speziell bei reaktiven Edukten, sind die Resultate der Derivatisierungen in THF besser, zum Teil aber verschieden zu denen in n-Hexan (vgl. Gleichung 14) [73, 74].

Verbindung **10** muß unter primärer Spaltung der C–O-Bindung des THF-Moleküls durch das Lithiumamid mit nachfolgender intermolekularer LiCl-Abspaltung entstehen. Eine C–H-Bindungsspaltung und Bildung des Silylamins wird nicht beobachtet [73].



Mechanismus 3

Die THF-Spaltung durch ein lithiiertes Silylamin und die Addition zweier THF-Moleküle an zwei Si–N-Bindungen unter Bildung eines 14-gliedrigen Makrocyclus ist bisher unbekannt. Verbindung **10** kristallisiert aus einem n-Hexan/THF-Gemisch in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form farbloser Kristalle. Abbildung 4 zeigt die Struktur von **10** im Kristall, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 und 6 aufgeführt.

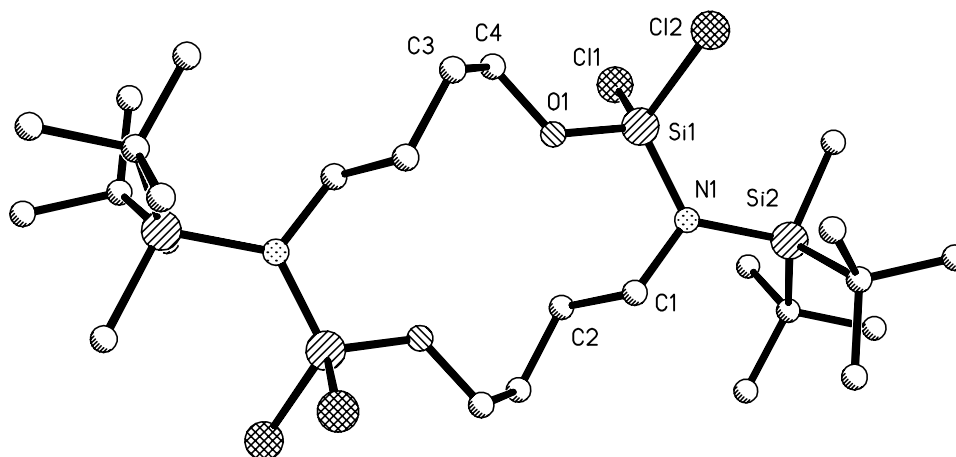


Abbildung 4: Kristallstruktur von Verbindung **10**

N(1)-Si(1)	168.8(2)	N(1)-C(1)	149.8(2)
N(1)-Si(2)	176.7(2)	C(4)-O(1)	144.1(2)
Si(1)-Cl(1)	205.4(1)	Si(1)-O(1)	160.8(1)
Si(1)-Cl(2)	204.7(1)		

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung **10**

C(1)-N(1)-Si(1)	115.3(1)	C(1)-N(1)-Si(2)	117.3(1)
Si(1)-N(1)-Si(2)	127.3(1)		

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung **10**

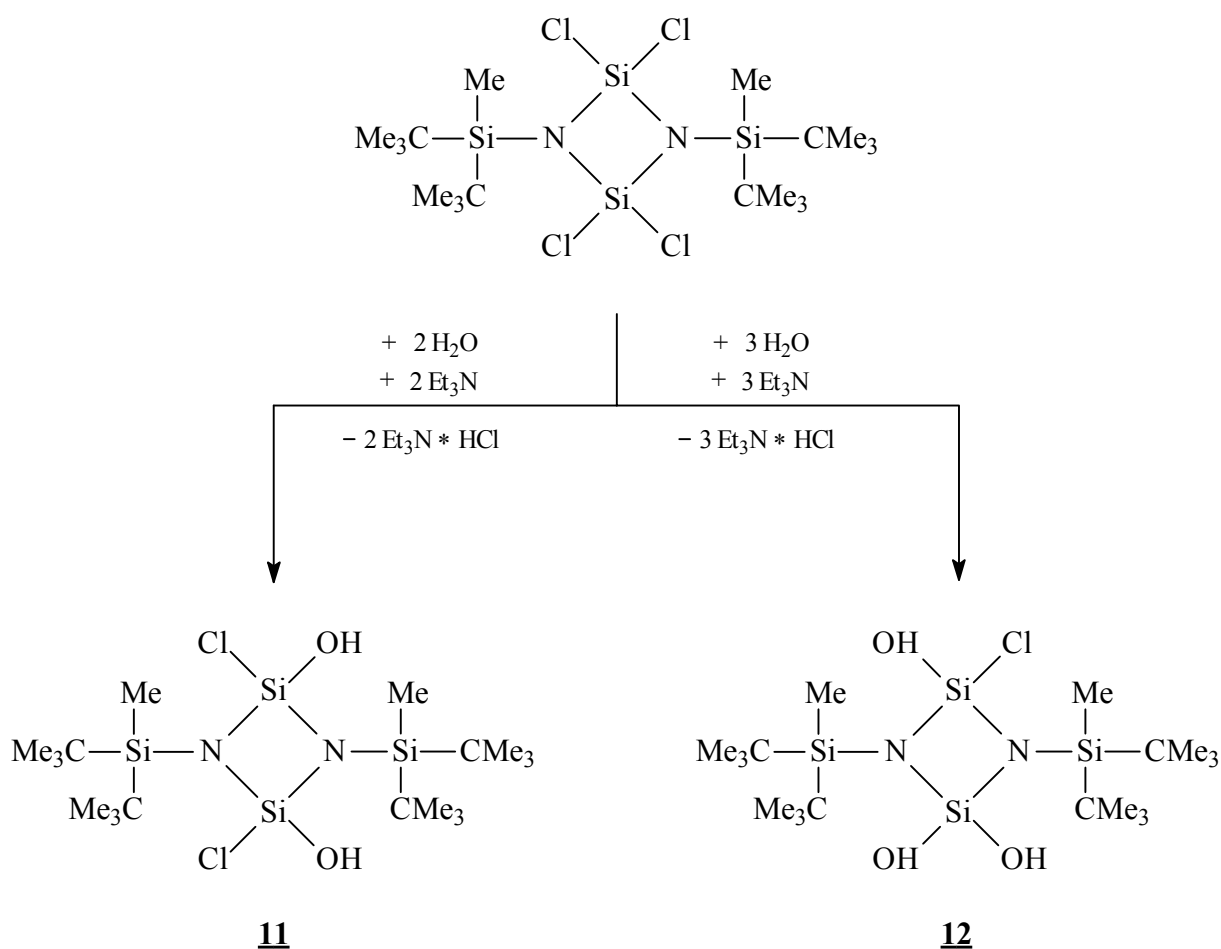
Die Kristallstruktur des Makrocyclus **10** zeigt ein Inversionszentrum in der Mitte des Ringsystems. Die Stickstoffatome besitzen mit einer Winkelsumme von 360.0° eine trigonal planare Umgebung. Der exocyclische Si–N-Bindungsabstand entspricht mit 176.7 pm dem einer Si–N-Einfachbindung. Der –I-Effekt der Chloratome der SiCl_2 -Einheit bewirkt eine Verkürzung der endocyclischen Si–N- (168.8 pm) und Si–O-Bindungen (160.8 pm).

Eine Verkürzung der Si–N-Ringbindungen im Vergleich zu den exocyclischen Si–N-Bindungen wurde bereits bei halogenfunktionellen Derivaten des viergliedrigen Bis(silyl)cyclodisilazans gefunden [72].

3.1.3 Reaktion eines chlorfunktionellen 1,3-Bis(silyl)cyclodisilazans - Partielle Hydrolyse

Das Reaktionsverhalten siliciumfunktioneller Cyclosilazane ist bisher nur wenig untersucht worden. Den Schwerpunkt der Untersuchungen bilden Substitutionsreaktionen an chlorfunktionellen Cyclodisilazanen aufgrund der leichten Substituierbarkeit der siliciumgebundenen Chloratome.

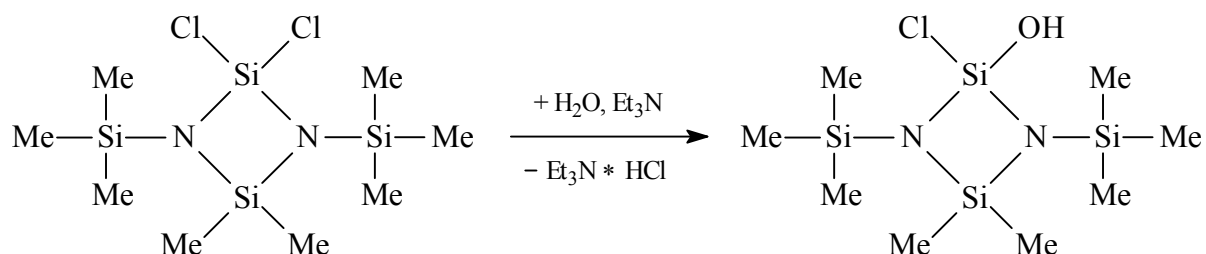
Die partielle Hydrolyse des 1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,2,4,4-tetrachlorcyclodisilazans mit zwei Äquivalenten Wasser in Gegenwart von Triethylamin als Hydrochloridakzeptor führt gleichzeitig zur Bildung des Disubstitutionsproduktes 1,3-Bis(silyl)-2,4-dichlor-2,4-dihydroxycyclodisilazan **11** und des Trisubstitutionsproduktes 1,3-Bis(silyl)-2-chlor-2,4,4-trihydroxycyclodisilazan **12**.



Gleichung 15

Die Verbindungen **11** und **12** sind farblose Festkörper, die als nicht trennbares Produktgemisch auskristallisieren. Sie werden unter den gewählten Reaktionsbedingungen im Verhältnis 1:2 gebildet.

Im Gegensatz dazu verläuft die kontrollierte Hydrolyse des einseitig chlorfunktionellen 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,2-dichlor-4,4-dimethylcyclodisilazans mit zwei Äquivalenten Wasser und Triethylamin selektiv und führt ausschließlich zur Bildung des Mono-substitutionsproduktes [75].



Gleichung 16

1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,2,4,4-tetrachlorcyclodisilazan wurde bereits in zwei Folge-reaktionen unter Erhalt des viergliedrigen Ringsystems eingesetzt. Die Hydrierung des Ringsystems mit Lithiumalanat führt zur Bildung des ersten am Ringsilicium perhydrierten Si–N-Heterocyclus [20]. Durch Ammonolyse gelang die Darstellung des ersten amino-chlorfunktionellen Bis(silyl)cyclodisilazans, welches ausschließlich in cis-Form vorliegt [76]. Anhand der NMR-Spektren von Verbindung **11** kann keine Aussage über die Stellung der Substituenten getroffen werden. Da bei der Ammonolyse des Bis(silyl)cyclodisilazans selektiv das cis-Isomer entsteht, wird bei Verbindung **11** ebenfalls die Bildung dieses Stereoisomers angenommen [76].

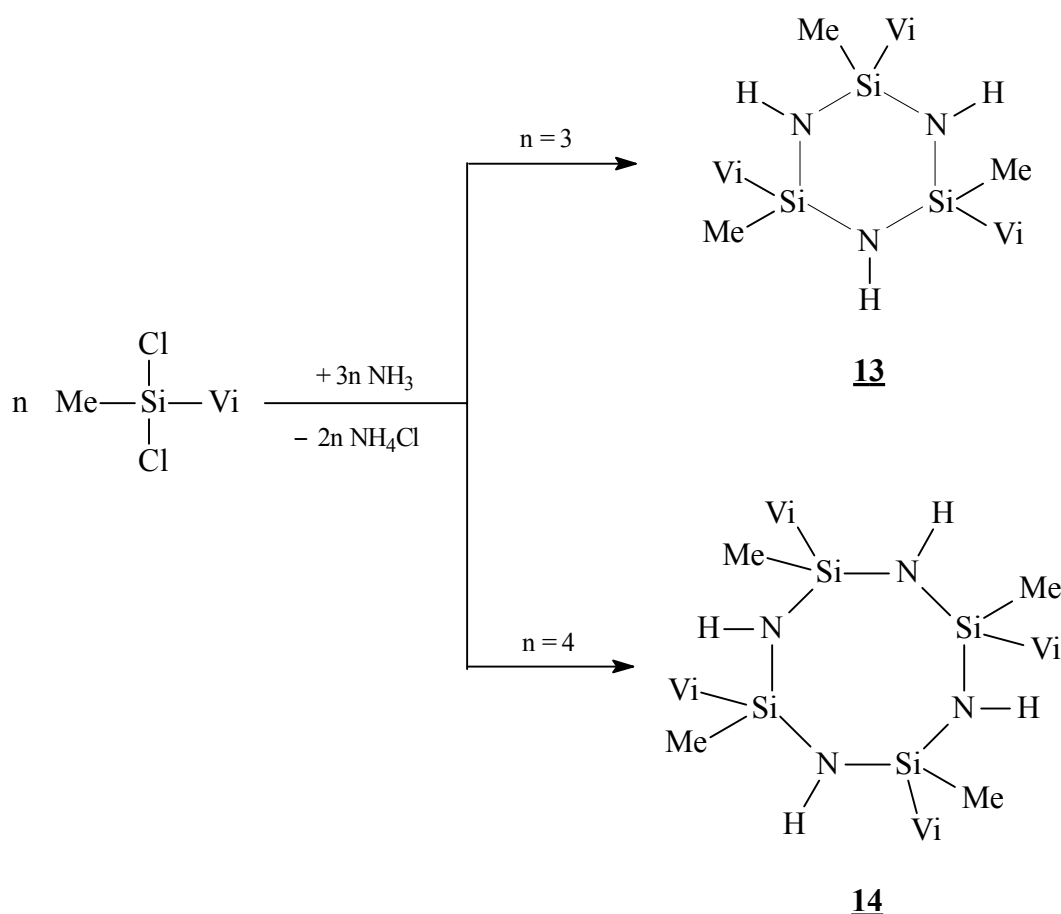
3.2 NH-funktionelle Cyclodi-, Cyclotri- und Cyclotetrasilazane

3.2.1 Synthese NH-funktionaler Cyclodi-, Cyclotri- und Cyclotetrasilazane

Die von Brewer und Haber entwickelte Methode, NH-funktionelle Cyclosilazane durch Ammonolyse von Dichlorsilanen darzustellen, wurde zur Synthese zahlreicher organisch substituierter Si–N-Ringsysteme genutzt [2, 3, 4]. Die Ringgröße wird hier durch den sterischen Anspruch der am Ringsiliciumatom gebundenen Substituenten bestimmt.

3.2.1.1 Synthese von 2,4,6-Trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazan und 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasilazan

Durch Umsetzung von Ammoniak mit Dichlormethylvinylsilan in Petrolether entsteht das entsprechende Cyclotrisilazan **13** und Cyclotetrasilazan **14** im Verhältnis 5:1.



Gleichung 17

Die zwei Ringsysteme wurden bereits 1963 von Andrianov et al. dargestellt und isoliert [77]. Eine Isomerenbildung wurde nicht dokumentiert, was uns veranlaßte, die Verbindungen erneut zu synthetisieren, NMR-spektroskopisch zu untersuchen und vollständig zu charakterisieren.

Anhand der NMR-Signale lassen sich Verbindung **13** ein cis- und ein trans-Isomer zuordnen (vgl. Abbildung 5).

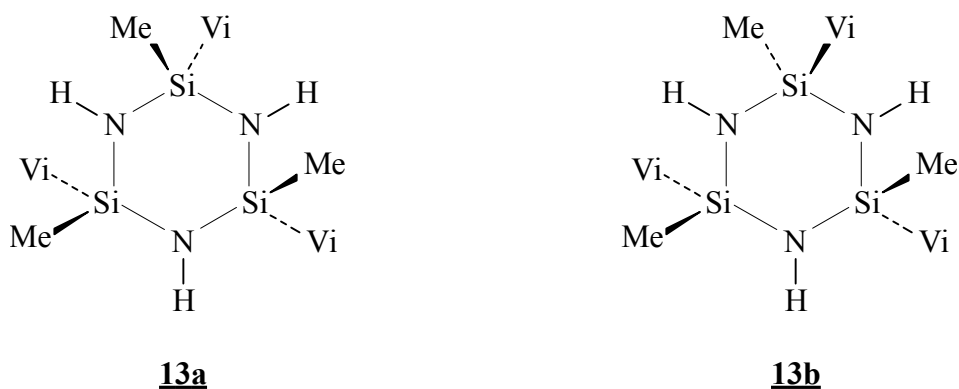
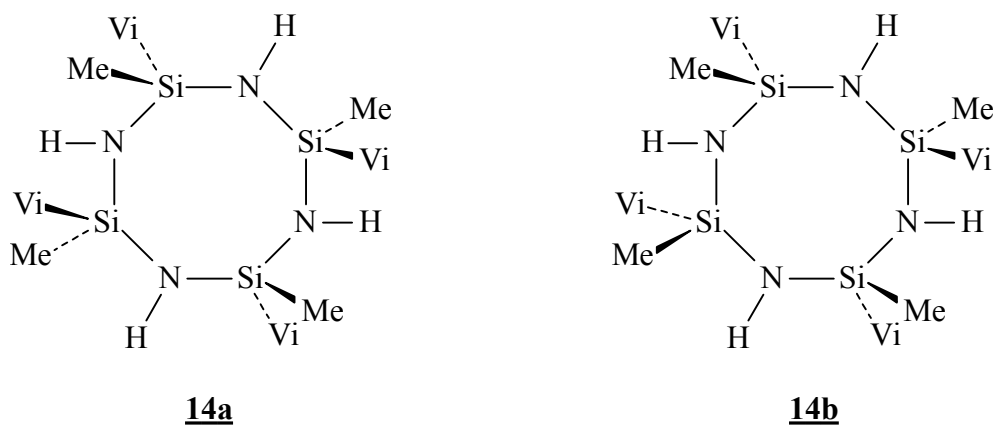


Abbildung 5: Stereoisomere von Verbindung **13**

Das cis/trans-Isomerengemisch liegt im Verhältnis 1:2.3 vor. Das cis-Isomer **13a** besitzt chemisch äquivalente Methyl- bzw. Vinylsubstituenten, daher findet man im ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum sowohl für die jeweiligen Substituenten als auch für die Ringsiliciumatome nur eine Chemische Verschiebung. Für das trans-Isomer **13b** liefern die NMR-Spektren Signale im Intensitätsverhältnis 2:1.

Für den achtgliedrigen Si-N-Heterocyclus **14** lassen sich vier mögliche Isomere formulieren (vgl. Abbildung 6).



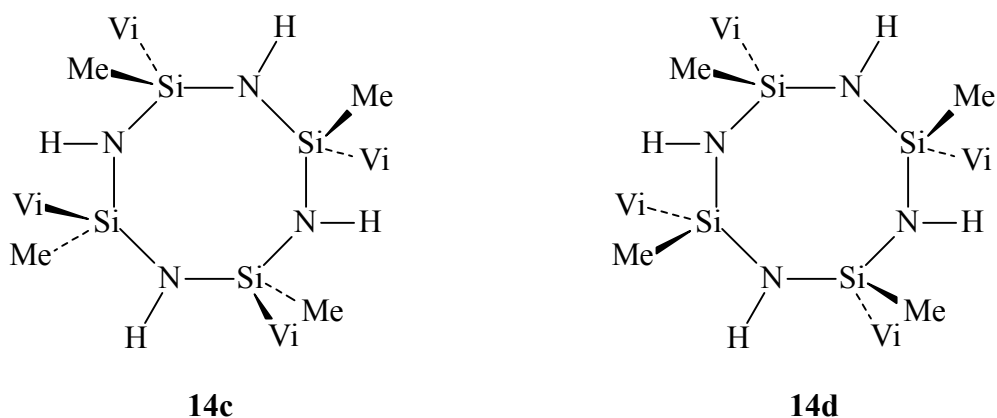


Abbildung 6: Stereoisomere von Verbindung **14**

Die Bildung der Isomere **14a** und **14b** tritt bevorzugt auf. Mit Hilfe der ^1H -Kernresonanzspektren können die Isomere **14a**, **14b** und **14c** im Verhältnis **a:b:c** = 3.3:4.5:1 nachgewiesen werden, die Signale des Isomers **14d** sind aufgrund des geringen Resonanzbereiches überlagert.

Für Verbindung **14a**, die alternierende Methyl- bzw. Vinylgruppierungen trägt, Verbindung **14c** und **14d** findet man im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils chemisch äquivalente Methyl- und Vinylsubstituenten. Das gleiche gilt für die ^{29}Si - und ^{15}N -NMR-Signale der Ringsilicium- und -stickstoffatome der Verbindungen **14a**, **14c** und **14d**. Die NMR-Spektren aller gemessenen Kerne des Isomers **14b** liefern für die einzelnen Gruppen Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:1.

Die Chemischen Verschiebungen und Kopplungen der Vinylsubstituenten von Verbindung **13** und **14** werden aufgrund der Komplexität der NMR-Spektren nicht zugeordnet. Durch Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der Ausgangssubstanz Dichlormethylvinylsilan können die Vinyl-Wasserstoffatome den Signalbereichen zugeordnet werden. Abbildung 7 zeigt einen Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung **13**.

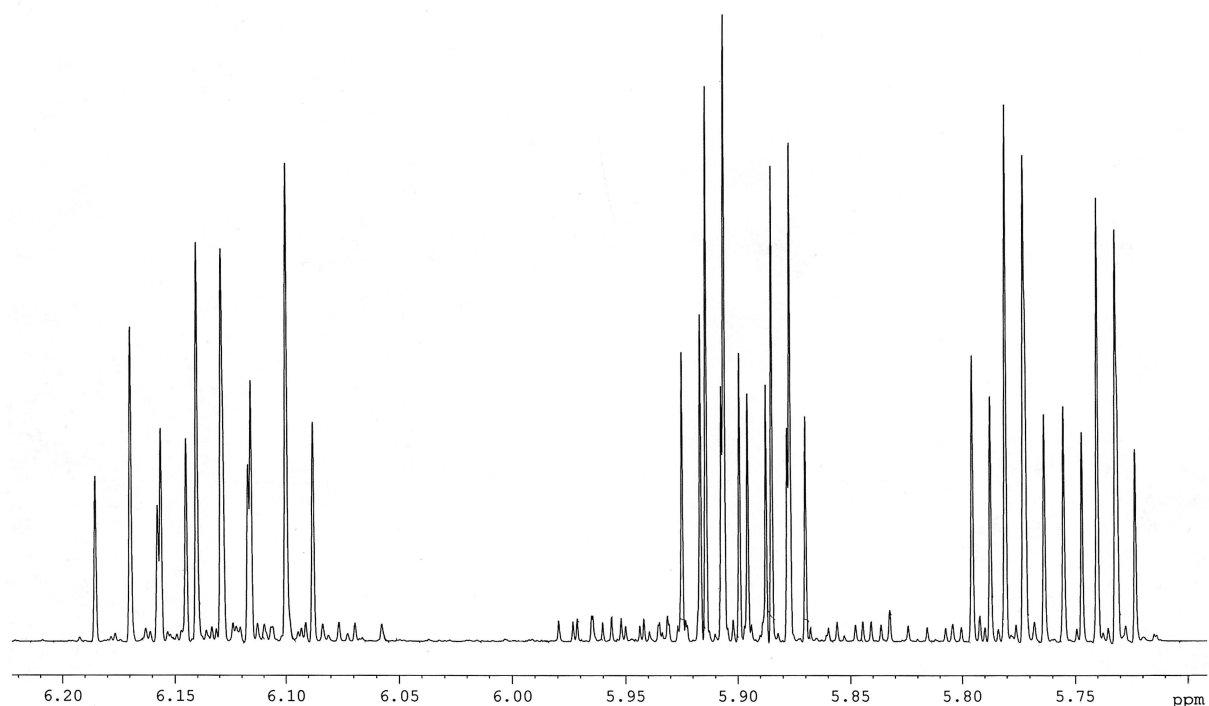


Abbildung 7: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **13**

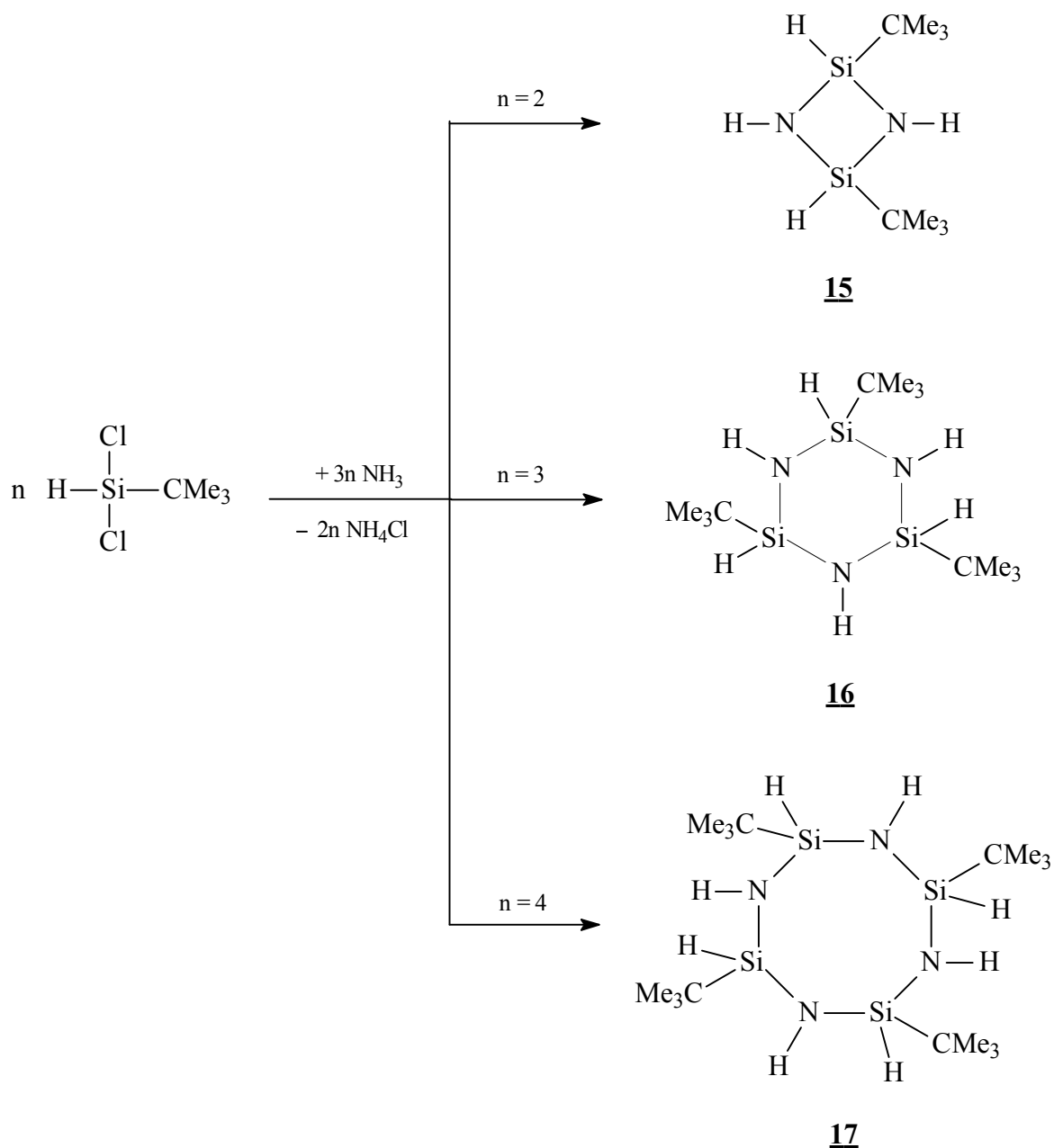
3.2.1.2 Synthese vier-, sechs- und achtgliedriger tert.-Butylhydridocyclosilazane

Beim Pyrolysevorgang oligomerer NH-funktioneller Ringsysteme mit siliciumgebundenem Wasserstoff wird molekularer Wasserstoff abgespalten [44, 68]. Aufgrund des geringen Masseverlustes stellen diese Ringverbindungen geeignete Ausgangssubstanzen für die Keramikherstellung dar. Das Trimethyltrihydridocyclotrisilazan bzw. Tetramethyltetrahydridocyclotetrasilazan wird häufig als Ausgangssubstanz bei der Polymerpyrolyse angegeben [68]. Diese Ringsysteme lassen sich jedoch nicht monomer isolieren, da sie bei destillativer Reinigung unter vermindertem Druck bereits oligomerisieren. Ein Substituent mit höherem sterischen Anspruch, wie z. B. eine tert.-Butylgruppierung, soll das Ringsystem ausreichend stabilisieren, so daß monomere Einheiten isoliert werden können.

Die Ammonolyse von tert.-Butyldichlorsilan führt zur Bildung des 2,4-Di-tert.-butyl-2,4-dihydridocyclodisilazans **15**, des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4,6-trihydridocyclotrisilazans **16** und des 2,4,6,8-Tetra-tert.-butyl-2,4,6,8-tetrahydridocyclotetrasilazans **17** (vgl. Gleichung 18).

Bisher führte die Ammonolyse von Dichlorsilanen stets zur Bildung sechs- und achtgliedriger Cyclosilazane [2, 3, 4]. Das Auftreten viergliedriger, NH-funktioneller Systeme wurde in diesen Reaktionen trotz der in großer Zahl variierten Organylsubstituenten nicht beobachtet. Die Wahl voluminöser tert.-Butylsubstituenten am Silicium bewirkt die Bildung des stabilen

Di-tert.-butyldiaminosilans, das nicht zur Kondensation und Cyclisierung gebracht werden kann [78]. Mit der Ammonolyse des tert.-Butyldichlorsilans ist es erstmals gelungen, neben den sechs- und achtgliedrigen Cyclosilazanen ein viergliedriges, NH-funktionelles Si-N-Ringsystem auf diesem Syntheseweg darzustellen. Eine gängige Darstellungsmethode für NH-funktionelle Cyclodisilazane ist die Lithiumfluoridabspaltung aus lithiierten Fluorsilylaminen [79, 80].



Gleichung 18

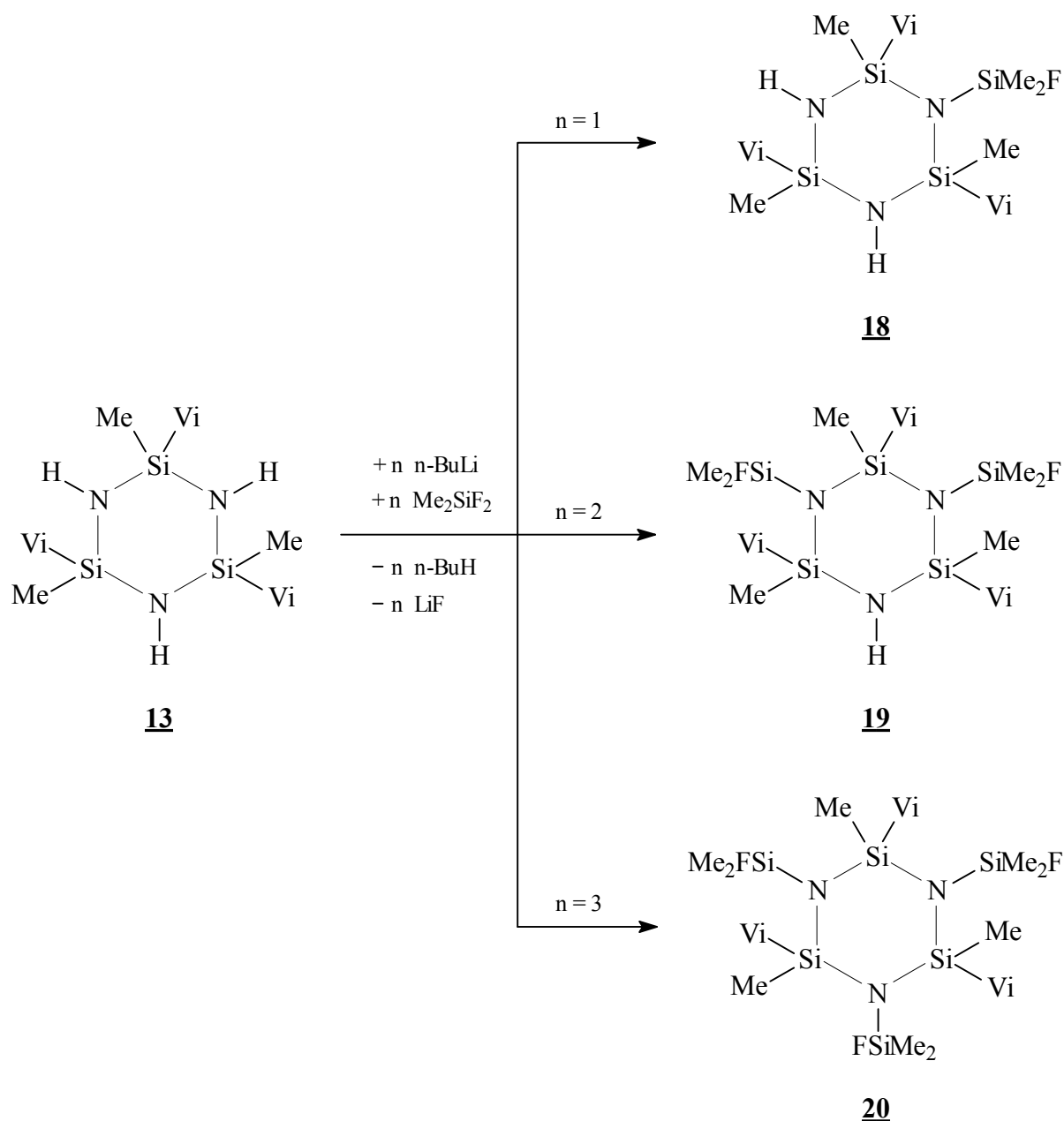
Die vier-, sechs- und achtgliedrigen Cyclosilazane werden im Verhältnis 1:5:1 gebildet. Das Cyclosilazan **15** bildet in gleichen Anteilen ein trans- und ein cis-Isomer (Verbindung **15a**)

und **15b**). Bei Verbindung **16** und **17** kommt es zur Isomerenbildung analog Verbindung **13** und **14** (vgl. Abbildung 5 und 6). Aufgrund des unterschiedlichen sterischen Anspruchs der Substituenten liegen die Isomere des sechsgliedrigen Ringsystems jedoch in anderen Verhältnissen vor; und zwar **16a:16b** = 15:1. Das Verhältnis der Isomere von Verbindung **17** kann aufgrund überlagerter Signale im ^1H -NMR-Spektrum nicht bestimmt werden. Die Charakteristik von Anzahl und Intensitäten der NMR-Signale der einzelnen Isomere ist der von Verbindung **13** und **14** analog (vgl. Seite 31, 32).

3.2.2 Reaktionen NH-funktioneller Cyclotri- und Cyclotetrasilazane

3.2.2.1 Substitution von Cyclotrisilazanen mit Fluorsilanen

Metallierte Cyclotrisilazane reagieren bei niedrigen Temperaturen mit Fluorsilanen unter Erhalt des Si–N-Ringgerüsts zum jeweiligen Monosubstitutionsprodukt [32, 33]. Die Lithiierung des Cyclotrisilazans **13** und anschließende Umsetzung mit Difluordimethylsilan bei -40 °C führt zur Bildung des Monosubstitutionsproduktes **18**, des Disubstitutionsproduktes **19** und des Trisubstitutionsproduktes **20**.



Gleichung 19

Die Verbindungen **18**, **19** und **20** entstehen unter den gewählten Reaktionsbedingungen im Verhältnis 1:1.5:1. Die Bildung des Disubstitutionsproduktes ist darauf zurückzuführen, daß die NH-Funktion der Monosubstitutionsverbindung aufgrund des –I-Effektes der Fluorsilylgruppierung acider ist als die des unsubstituierten Ringsystems und es daher zu einer Umlithiierung unter Rückbildung des Cyclotrisilazans kommt. Das Monolithiumderivat **18** wird durch eine weitere Fluordimethylsilylgruppierung substituiert, was zur Bildung des 1,3-Bis(fluordimethylsilyl)-2,4,6-trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazans **19** führt. Durch das gleiche Prinzip wird das Trisubstitutionsprodukt ausgehend vom Monolithiumsalz der Verbindung **19** gebildet. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur erhöht die Ausbeute des mono(fluorsilyl)substituierten Cyclotrisilazans. Das sechsgliedrige Si–N-Ringgerüst bleibt bei allen drei Substitutionsprodukten erhalten, da die Reaktion bei niedriger Temperatur durchgeführt wird. Zudem begünstigt der elektronenziehende Effekt des eingeführten Fluordimethylsilylsubstituenten die Retention des Ringsystems (vgl. Kapitel 1.2.1).

Durch den Einsatz des cis/trans-Isomerengemisches von **13** zeigen die NMR-Spektren der Substitutionsprodukte **18** – **20** ebenfalls isomere Verbindungen. Anhand der ^{29}Si -NMR-Spektren läßt sich die Anzahl der Isomere eindeutig identifizieren.

Das Monosubstitutionsprodukt **18** bildet ein cis-Isomer, das im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Signal für die Fluordimethylsilylgruppierung liefert, und zwei trans-Isomere, was anhand der zwei ^{29}Si -NMR-Signale im Fluordimethylsilylbereich zu erkennen ist.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Bis(silyl)cyclotrisilazans **19** zeigt vier Signale im Fluordimethylsilylbereich. Eine Resonanz ist dem cis-Isomer zuzuordnen, die drei anderen den beiden trans- Isomeren. Die $^3J_{\text{HF}}$ -Kopplungen der Isomere liegen im Bereich von 6.8 – 7.3 Hz. Auf eine Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von Verbindung **18** und **19** wird aufgrund des geringen Resonanzbereiches und überlagerter Signale verzichtet.

Die Charakteristik der Resonanzen des trisubstituierten Cyclotrisilazans **20** ist der des unsubstituierten Ringsystems **13** analog. Auffällig im ^{13}C -Kernresonanzspektrum des trans-Isomers **20a** ist, daß nur eine ringsiliciumgebundene Methylgruppe mit zwei Fluoratomen der benachbarten Silylsubstituenten zu einem Triplett aufspaltet. Für die zwei anderen Methylsubstituenten findet man je ein Dublett (vgl. Abbildung 8). Aufgrund sterischer Abschirmung koppeln diese Gruppierungen nur mit einem Fluoratom.

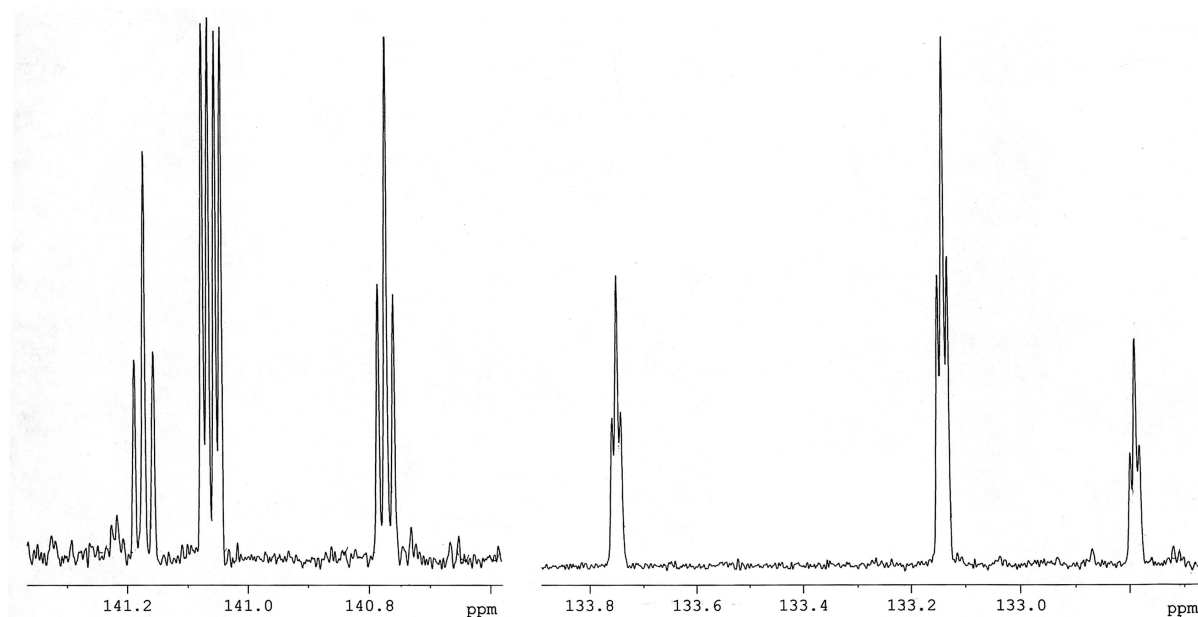
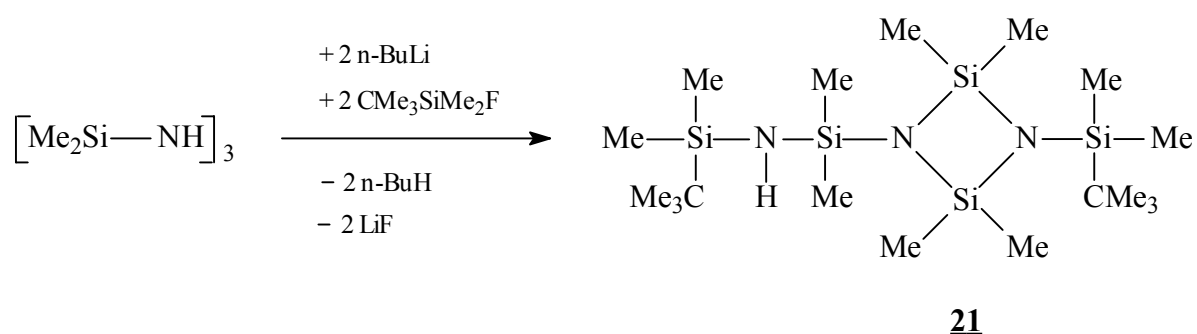


Abbildung 8: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **20**

Eine weitere Substitutionsreaktion kann mit dem 2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazan durchgeführt werden. Der sechsgliedrige Si–N-Heterocyclus wird mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium in n-Hexan lithiiert. Die anschließende Umsetzung mit tert.-Butylfluordimethylsilan führt jedoch nicht zur gewünschten LiF-Abspaltung und Substitution der beiden NH-Funktionen. Auch durch Wechsel zu einem höher siedenden Lösungsmittel kann das Dilithiumsalz mit dem Fluorsilan nicht in Reaktion gebracht werden. Das kontrahierte Si–N-Ringsystem **21** entsteht erst durch vierstündiges Erhitzen im Autoklaven bei 200 °C.



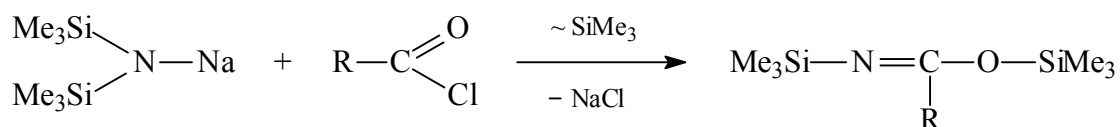
Gleichung 20

Das bis(silyl)substituierte Aminosilylcyclodisilazan **21** entsteht durch Kontraktion des sechsgliedrigen Si–N-Heterocyclus. Das Reaktionsverhalten des dilithiierten Cyclotrisilazans kann anhand von elektronischen und sterischen Effekten erklärt werden. Eine tert.-Butyldimethylsilylgruppierung als Ersts substituent erhöht als Elektronendonator die Basizität des Ringes.

Zudem wird die Kontraktion durch den sterischen Anspruch der Silylsubstituenten und die hohe Reaktionstemperatur begünstigt.

3.2.2.2 Reaktionen von Cyclotri- und Cyclotetrasilazanen mit Säurechloriden

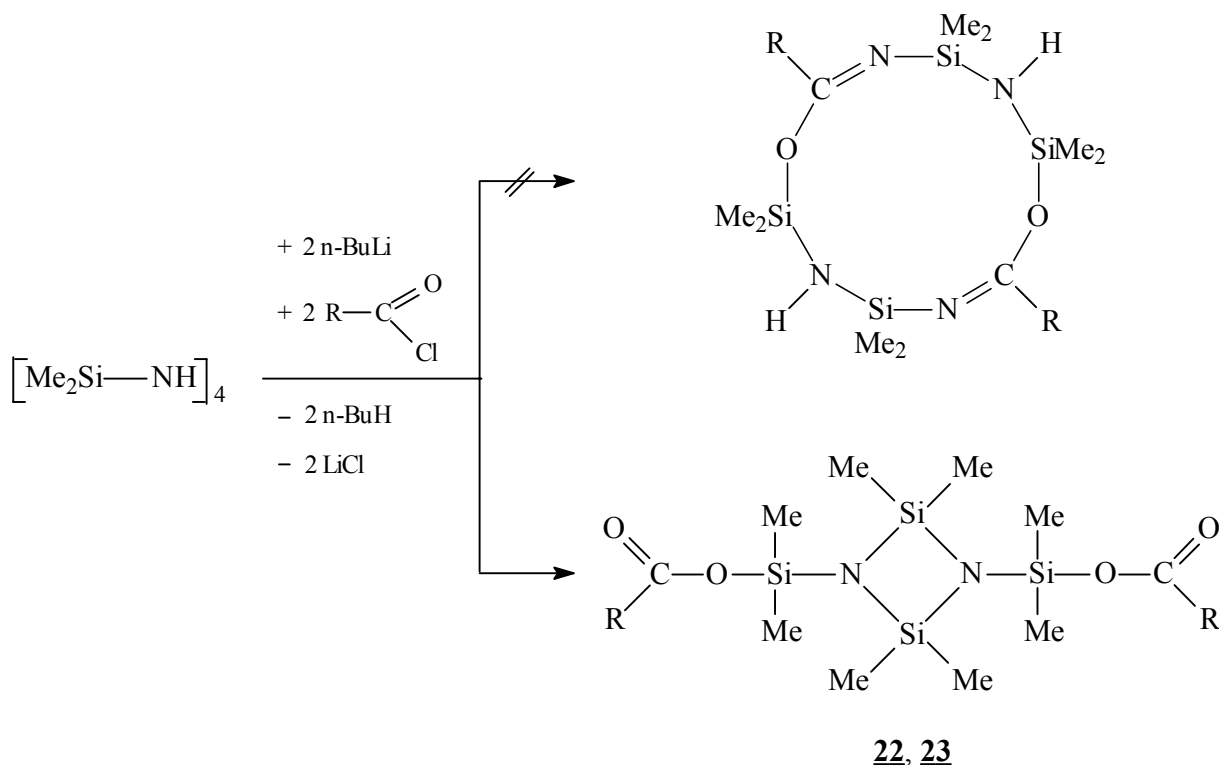
Die Umsetzung von natriertem Hexamethyldisilazan mit organischen Säurechloriden führt durch eine Silylgruppenwanderung zu einer CO-Insertion und Bildung eines Silylsiloxymethylimins [81].



Gleichung 21

Das Reaktionsverhalten metallierter NH-funktioneller Si–N-Ringsysteme gegenüber Säurechloriden wurde bisher nicht untersucht. Bei der Umsetzung der Cyclosilazane mit Säurechloriden soll überprüft werden, ob nach Substitution der NH-Funktion eine wie oben beschriebene CO-Insertion in die Si–N-Ringbindung zur Ringexpansion führt (vgl. Gleichung 22).

Die Reaktion des dilithiierten Octamethylcyclotetrasilazans mit dem entsprechenden Säurechlorid führt unerwartet zur Bildung der Bis(dimethylsilylsäureester)cyclodisilazane **22** und **23**.



Gleichung 22

Verb.	R
<u>22</u>	CMe ₃
<u>23</u>	C ₆ H ₅

Es wird weder das disubstituierte Cyclotetrasilazan bzw. das kontrahierte disubstituierte Bis(dimethylsilyl)cyclodisilazan noch das expandierte cyclische Produkt einer zweifachen CO-Insertion erhalten. Die Signale der ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren lassen auf die Bildung des kontrahierten Ringsystems schließen. Doch sowohl das ¹⁵N-NMR-Spektrum als auch das IR-Spektrum der Verbindungen **22** und **23** geben keinen Hinweis auf eine NH-Funktion.

Die Struktur der beiden Verbindungen konnte erst durch Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse von Verbindung **22** aufgeklärt werden. Diese kristallisiert aus n-Hexan in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n in Form farbloser Kristalle. Abbildung 9 zeigt die Struktur von **22** im Kristall, die Tabellen 7 und 8 enthalten ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

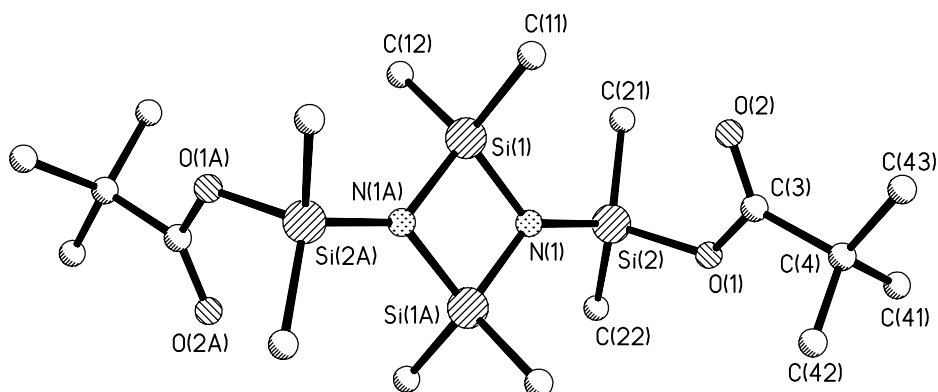


Abbildung 9: Kristallstruktur von Verbindung **22**

Si(1)-N(1A)	174.81(16)	Si(2)-C(21)	184.8(2)
Si(1)-N(1)	174.98(16)	Si(2)-C(22)	185.5(2)
Si(2)-N(1)	169.79(15)	O(2)-C(3)	120.6(2)
Si(1)-C(11)	185.0(2)	O(1)-C(3)	133.8(2)
Si(1)-C(12)	185.3(2)	Si(2)-O(1)	170.51(14)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung **22**

Si(2)-N(1)-Si(1A)	134.38(9)	N(1A)-Si(1)-N(1)	88.85(7)
Si(2)-N(1)-Si(1)	134.47(9)	C(3)-O(1)-Si(2)	123.37(12)
Si(1A)-N(1)-Si(1)	91.14(7)		

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung **22**

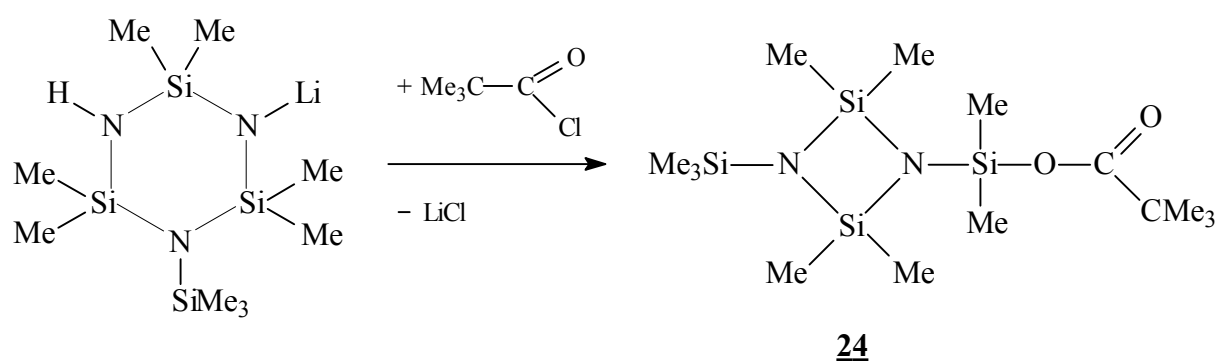
Durch die Röntgenstrukturanalyse wurde entdeckt, daß beide NH-Funktionen durch je ein Sauerstoffatom ersetzt werden. Mit Hilfe dieses Untersuchungsergebnisses lassen sich die $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektren erklären.

Das Cyclodisilazan **22** besitzt ein planares Si–N-Ringgerüst mit einem Inversionszentrum in der Ringmitte. Der Ringstickstoff ist mit einer Winkelsumme von 360.0° trigonal planar umgeben. Daraus folgt, daß die Siliciumatome der Dimethylsilylsubstituenten (Si(2) und Si(2A)) ebenfalls in der Ringebene liegen. Der Ringinnenwinkel am N(1) ist - wie für organisch substituierte Cyclodisilazane zu erwarten - größer als 90° , der am Si(1) dementsprechend kleiner als 90° .

Die exocyclischen Si–N-Bindungen sind im Vergleich zu den Si–N-Ringbindungen (174.8 pm bzw. 175.0 pm) mit 169.8 pm stark verkürzt. Dies ist auf den –I-Effekt des Si(2)-gebundenen Sauerstoffatoms zurückzuführen. Der C(3)-O(2)-Bindungsabstand entspricht mit 120.6 pm dem einer C–O-Doppelbindung. Die C(3)-O(1)-Bindung ist aufgrund des elektronenschiebenden Effekts der Dimethylsilylgruppierung mit 133.8 pm leicht verkürzt. Der Si–O-Bindungsabstand liegt mit 170.5 pm im Bereich einer Si–O-Einfachbindung.

Der nicht plausible Reaktionsverlauf, der zur Bildung der Verbindungen **22** und **23** führt, hat uns zu weiteren Umsetzungen der Säurechloride mit sechsgliedrigen Si–N-Ringsystemen veranlaßt.

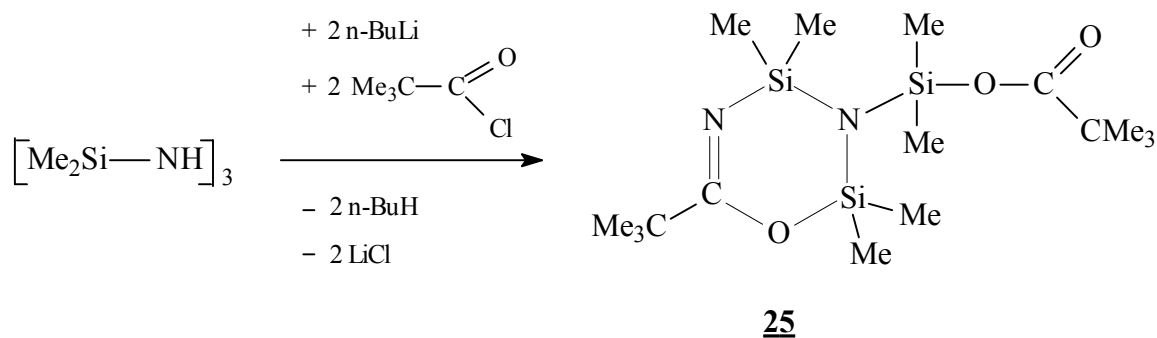
Das 1-Trimethylsilyl-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan wird mit n-Butyllithium in n-Hexan in das Monolithiumderivat überführt. Die Umsetzung mit äquimolarer Menge Pivalylsäurechlorid führt wiederum über einen NH-Austausch durch Sauerstoff zum kontrahierten 1-Trimethylsilyl-3-dimethylsilylpivalylsäureester-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan **24**.



Gleichung 23

Der Austausch der NH-Funktion erfolgt in beiden Reaktionen nachdem diese durch Kontraktion des Ringsystems exocyclisch gebunden ist.

Dilithiiert man nun HMCTS und setzt es mit zwei Äquivalenten Säurechlorid um, so kann nach Kontraktion zum Aminodimethylsilylcyclodisilazan nur das exocyclische Stickstoffatom ausgetauscht werden. Das cyclisch gebundene Stickstoffatom wird unter LiCl-Abspaltung durch das Säurechlorid substituiert, und die erwartete CO-Insertion unter Ringexpansion zum sechsgliedrigen CN₂OSi₂-Heterocyclus **25** findet statt.



Gleichung 24

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Verbindung **25** zeigt drei Resonanzen, die sich nur anhand der für Verbindung **25** vorgeschlagenen Struktur zuordnen lassen. Das substituierte Cyclodisilazan, was vor der CO-Insertion gebildet wird, würde ein Signal für die Ringsiliciumatome und ein Signal für die exocyclischen Silylgruppierungen zeigen. Im IR-Spektrum von Verbindung **25** findet man eine Schwingungsbande, die der C=O-Gruppierung zuzuordnen ist und der von Verbindung **22** entspricht. Eine weitere Bande liegt bei 1677.85 cm^{-1} und wird der N=C-Einheit zugeordnet.

Der Reaktionsmechanismus, der zum Austausch der NH-Gruppierungen (vgl. Verbindung **22** – **24**) durch Sauerstoffatome führt, konnte bisher nicht geklärt werden. Die Anwesenheit von Wasser als Reagenz sollte durch die gewählten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen sein.

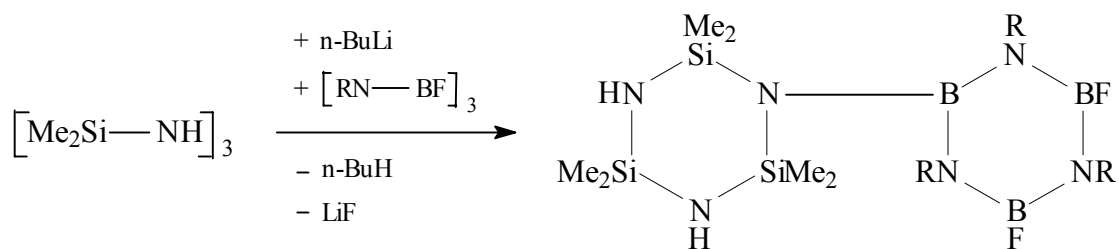
3.3 Kopplung von Cyclosilazanen und Silazanen mit Fluorborazinen

Die Kopplung von Cyclosilazanen bzw. Silazanen und Borazinen in unterschiedlichen Verhältnissen führt zur Synthese von Precursormolekülen für die Keramikdarstellung im ternären Si–B–N- bzw. quaternären Si–B–C–N-System. Dies ermöglicht bereits im Ausgangsmolekül die Einstellung beliebiger atomarer Si:B:N-Verhältnisse.

Die Synthese halogenfreier Systeme vermeidet das Problem der Abtrennung von thermolytisch abgespaltenen Salzen. Ringsysteme mit mehreren Fluorfunktionen stellen ebenfalls geeignete Precursormoleküle dar, da sie bei der Polymerisation durch Umsetzung mit Hexamethyldisilazan unter Fluortrimethylsilanabspaltung über NH-Brücken verknüpft werden können. Der Vorteil beim Einsatz dieser fluorhaltigen Verbindungen ist die Abspaltung gasförmiger Moleküle, die nach beendeter Polymerisation aus dem System entweichen können.

3.3.1 Synthese von Borazinylhexamethylcyclotrisilazanen

Die Reaktion von monolithiertem Hexamethylcyclotrisilazan mit äquimolarer Menge 1,3,5-Trifluorborazin führt unter Lithiumfluoridabspaltung zur Kopplung der beiden Ringsysteme unter Erhalt des sechsgliedrigen Si–N-Ringgerüsts.



26, 27

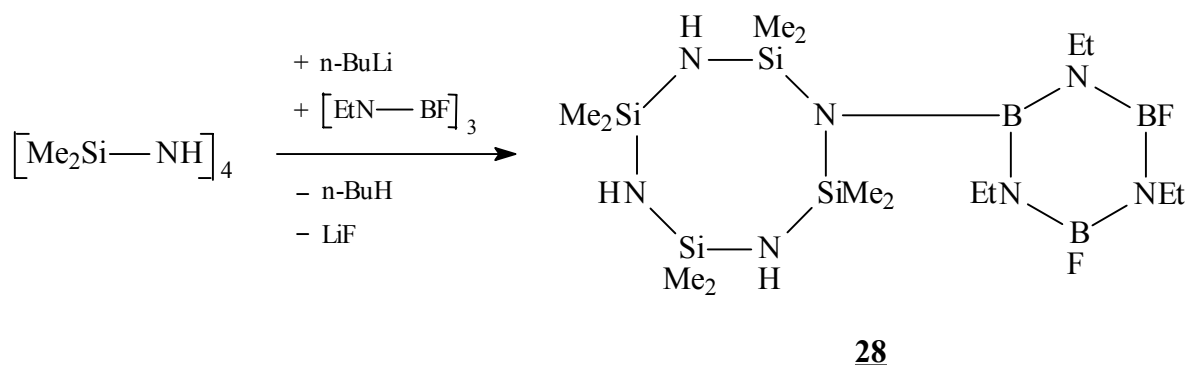
Gleichung 25

Verb.	R
<u>26</u>	Me
<u>27</u>	Et

Die Verbindungen **26** und **27** sind farblose, mäßig hydrolyseempfindliche Feststoffe, die durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten werden. Die beiden Moleküle weisen ein Si:B:N-Verhältnis von 1:1:2 auf.

3.3.2 Synthese eines Borazinyloctamethylcyclotetrasilazans

Die Lithiierung des Octamethylcyclotetrasilazans mit n-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit 2,4,6-Triethyl-1,3,5-trifluorborazin führt zur Bildung des borazinyl-substituierten Cyclotetrasilazans **28**, welches ein Si:B:N-Verhältnis von 1.3:1:2.3 aufweist. Das achtgliedrige Si–N-Ringgerüst bleibt in Verbindung **28** erhalten.



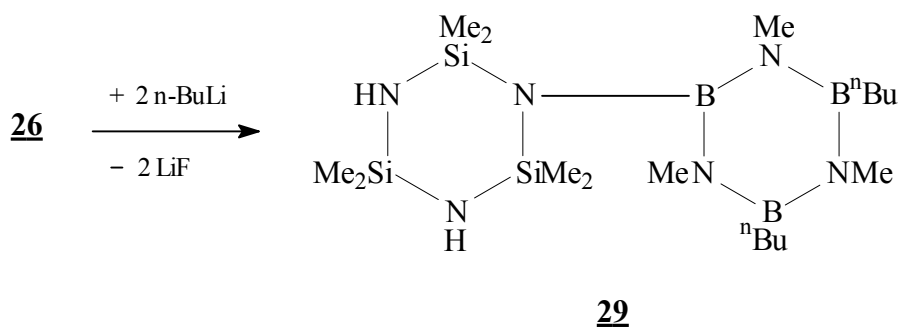
Gleichung 26

Führt man die Reaktionen nach Gleichung 25 und 26 mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-1,3,5-trifluorborazin durch, begünstigen die erforderlichen höheren Reaktionstemperaturen eine Umlithiierung des Monosubstitutionsproduktes, was zur Bildung der bis(borazinyl)-substituierten Si–N-Ringsysteme führt (vgl. Gleichung 30 und 31).

3.3.3 Substitutionsreaktion von (Difluorborazinyl)hexamethylcyclotrisilazan

Zur Synthese halogenfreier Moleküle werden die zwei verbleibenden Fluoratome der gekoppelten Ringsysteme **26** und **27** durch n-Butylgruppierungen (vgl. Gleichung 27) bzw. weitere Cyclotrisilazane (vgl. Gleichung 28 und 29) substituiert.

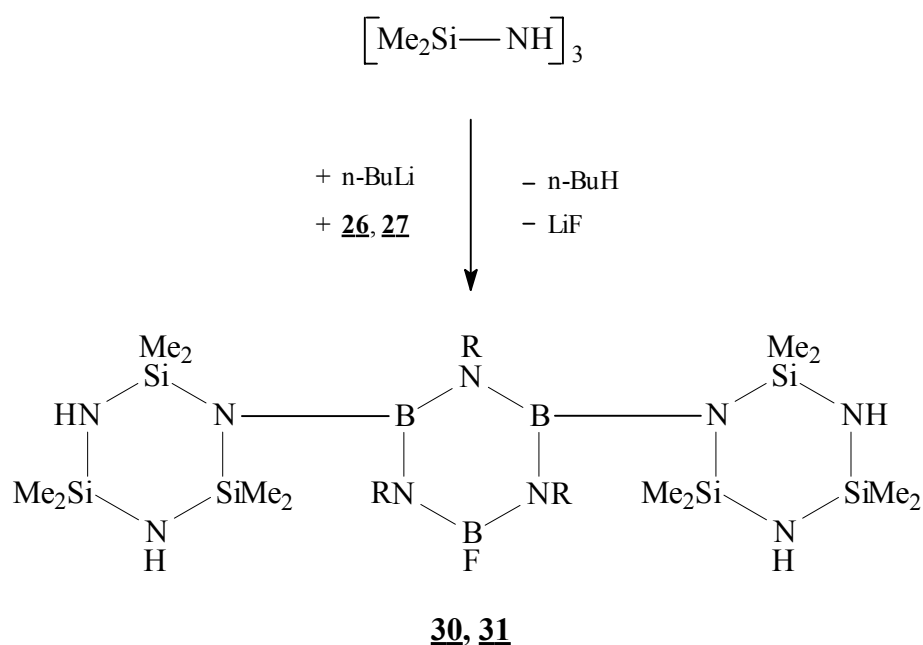
Die Umsetzung des Borazinylhexamethylcyclotrisilazans **26** mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium bei Raumtemperatur führt unter zweifacher Lithiumfluoridabspaltung zur Bildung des halogenfreien 1-(3',5'-Di-n-butyl-2',4',6'-trimethylborazinyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazans **29**. Das Si:B:N-Verhältnis der Ausgangsverbindung **26** bleibt im substituierten System **29** erhalten.



Gleichung 27

3.3.4 Synthese von Bis- und Tris(cyclotrisilazanyl)borazinen

Bei Umsetzung der gekoppelten Ringsysteme **26** und **27** mit einem weiteren Äquivalent monolithiertem Hexamethylcyclotrisilazan erhält man die Bis(hexamethylcyclotrisilazanyl)-fluorborazine **30** und **31** mit einem Si:B:N-Verhältnis von 2:1:3. Der Silicium- und Stickstoffanteil der Moleküle wird hierdurch im Vergleich zu den eingesetzten Ausgangsverbindungen **26** und **27** erhöht.



Gleichung 28

Verb.	R
30	Me
31	Et

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **30** und **31** zeigen für die ringsiliciumgebundenen Dimethylgruppierungen nicht wie erwartet zwei Signale der Intensität 2:1, sondern weisen vier Chemische Verschiebungen im Intensitätsverhältnis von 2:1:1:2 auf. Das bedeutet, daß zwei Methylgruppen einer Dimethylsilyleinheit chemisch nicht äquivalent sind. Da die Verbindungen kein chirales Zentrum besitzen, ist dieses Phänomen nur durch eine Rotationshinderung der verknüpfenden B–N-Bindung, die bis 100 °C in deuteriertem Toluol nicht aufgehoben werden kann, zu erklären.

Die farblosen Feststoffe **30** und **31** werden durch Kristallisation aus n-Hexan rein erhalten. Von Verbindung **31** können röntgentaugliche Kristalle erhalten werden. **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Abbildung 10 gibt Verbindung **31** im Festkörper wieder, die Tabellen 9 und 10 zeigen ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

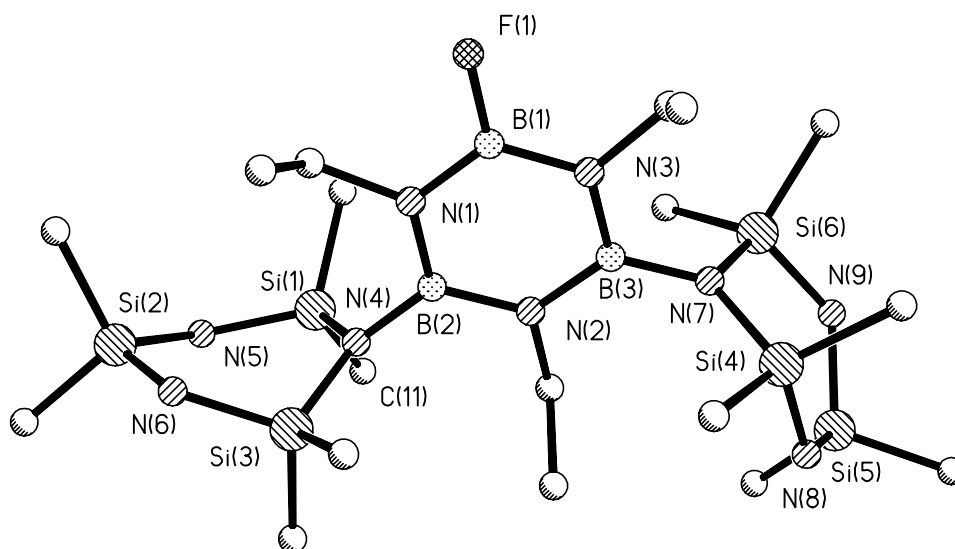


Abbildung 10: Kristallstruktur von Verbindung **31**

B(1)-F(1)	135.6(2)	B(3)-N(7)	147.1(2)
B(1)-N(1)	141.8(2)	N(4)-Si(3)	174.30(15)
B(1)-N(3)	141.9(2)	N(4)-Si(1)	173.4(2)
N(1)-B(2)	144.6(2)	Si(3)-N(6)	172.5(2)
B(2)-N(2)	144.7(2)	Si(1)-N(5)	172.4(2)
N(3)-B(3)	144.4(2)	N(5)-Si(2)	172.1(2)
N(2)-B(3)	144.9(2)	Si(2)-N(6)	171.6(2)
B(2)-N(4)	147.3(2)		

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung **31**

B(2)-N(4)-Si(1)	120.85(12)	N(1)-B(1)-N(3)	122.5(2)
Si(1)-N(4)-Si(3)	117.26(8)	N(1)-B(2)-N(2)	117.06(15)
B(2)-N(4)-Si(3)	120.73(12)	N(3)-B(3)-N(2)	116.97(15)
Si(3)-N(6)-Si(2)	122.88(10)	Si(1)-N(5)-Si(2)	132.90(10)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung **31**

Eine Elementarzelle des disubstituierten Fluorborazins **31** beinhaltet vier Moleküle. Die Struktur zeigt kein Symmetriezentrum innerhalb des Moleküls.

Die exocyclischen B–N-Bindungen sind mit 147.1 bzw. 147.3 pm länger als die B–N-Ringbindungen, da die freien Elektronenpaare der mit dem Borazin verknüpften Stickstoffatome sowohl mit den unbesetzten p-Orbitalen des Boratoms als auch mit den d-Orbitalen der Ringsiliciumatome in Wechselwirkung treten können. Daraus resultiert eine geringere Elektronendichte im Bereich der exocyclischen B–N-Bindungen.

Der –I-Effekt des Fluoratoms bewirkt eine Verkürzung der dem fluorsubstituierten Boratom B(1) benachbarten B–N-Ringbindungen (141.8 bzw. 141.9 pm) im Vergleich zu den übrigen endocyclischen B–N-Bindungen (144.4 pm – 144.9 pm).

Die Ringinnenwinkel der verknüpfenden Bor- und Stickstoffatome sind stets kleiner als die der fluor- bzw. unsubstituierten Ringatome. Sowohl die Bor- als auch die Stickstoffatome weisen mit Winkelsummen um 360.0° eine trigonal planare Koordinationsgeometrie auf. Eine Ausnahme bildet das Stickstoffatom N(4), das mit einer Winkelsumme von 358.8° nicht exakt planar umgeben ist.

Die Konformation des Si–N-Ringgerüsts weist unregelmäßige Twistformen auf (vgl. Abbildung 11). Das sechsgliedrige Ringsystem ist daher auch nicht exakt hexagonal. Die Ringinnenwinkel der Siliciumatome betragen zwischen 103.9° und 108.1°, die Winkel am Ringstickstoff unterscheiden sich mit Werten von ca. 117°, 122° und 133° stark voneinander. Im Gegensatz dazu besitzt das Borazin ein planares Ringgerüst.

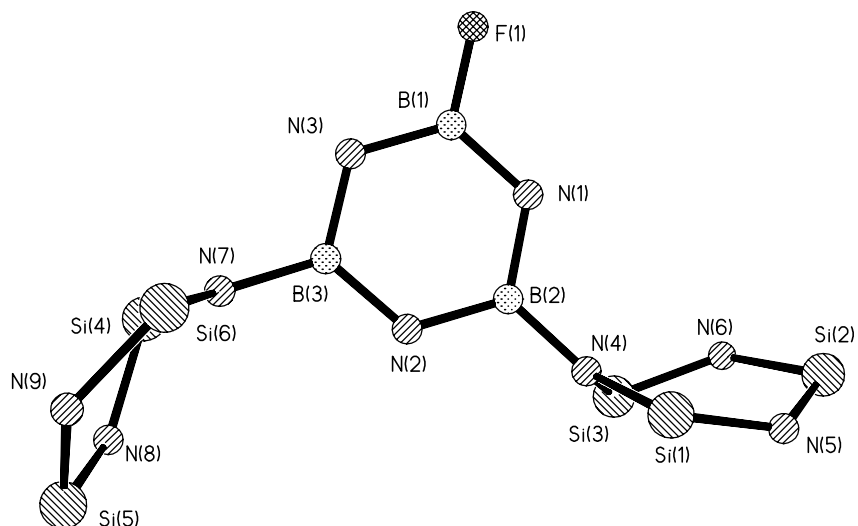
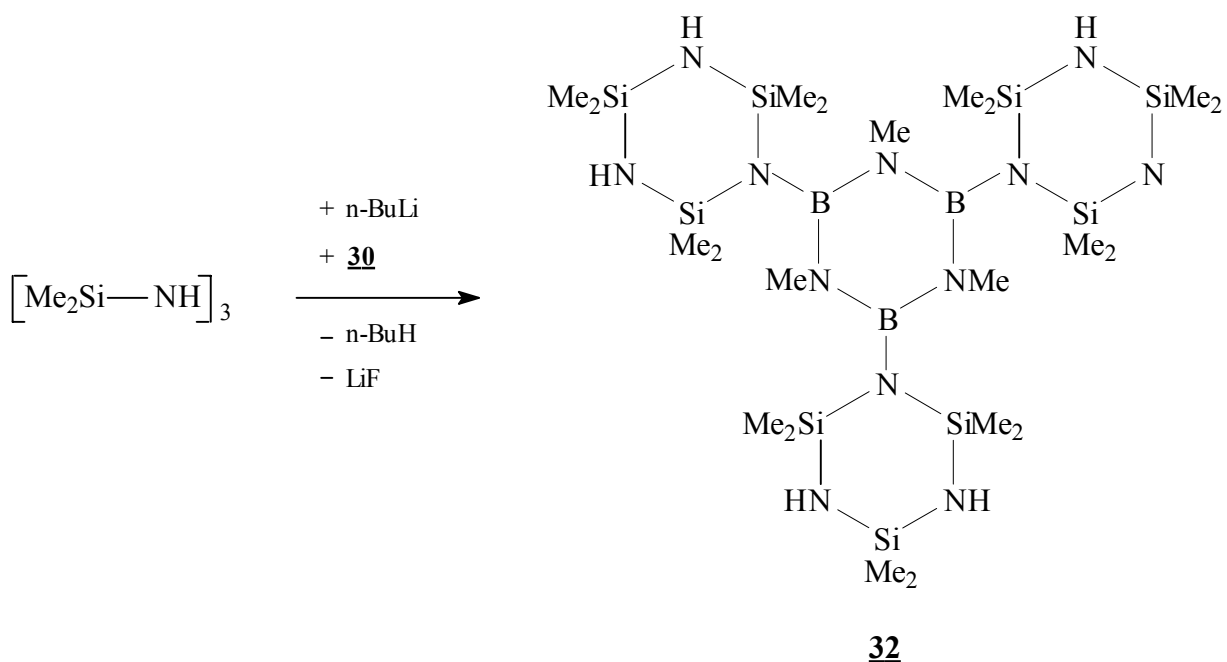


Abbildung 11: Seitenansicht der Cyclotrisilanzsubstituenten von Verbindung **31** ohne C-Atome

Die Substitution der letzten verbleibenden Fluorfunktion von Verbindung **30** mit Hexamethylcyclotrisilazan führt zur Bildung des fluorfreien tris(cyclotrisilazan)substituierten Borazins **32**, das vollkommen symmetrisch aufgebaut ist. Man erhält ein Si:B:N-Verhältnis von 3:1:4.



Gleichung 29

Im Gegensatz zum disubstituierten Fluorborazin **30**, das eine Dimethylsilyleinheit mit zwei chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen trägt, zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **32** für die Dimethylgruppierungen zwei Signale der Intensität 2:1.

Verbindung **32** kristallisiert aus n-Hexan in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ in Form farbloser Kristalle. Die Abbildung 12 zeigt die Verbindung **32** im Festkörper, in Tabelle 11 und 12 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel wiedergegeben.

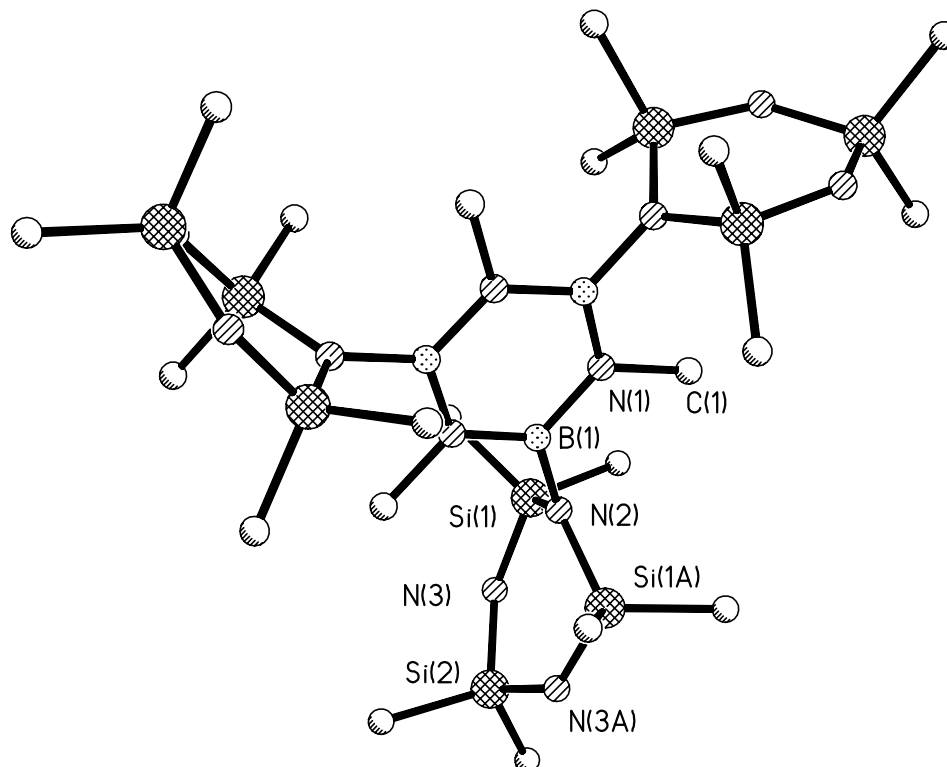


Abbildung 12: Kristallstruktur von Verbindung **32**

Si(1)-N(3)	167.5(4)	Si(2)-N(3)	167.4(4)
B(1)-N(2)	146.9(7)	B(1)-N(1)	144.5(7)
Si(1)-N(2)	172.4(2)		

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung **32**

B(1A)-N(1)-C(1)	118.7(5)	Si(2)-N(3)-Si(1)	134.8(3)
B(1A)-N(1)-B(1)	123.1(5)	N(1A)-B(1)-N(1)	116.9(5)
B(1)-N(1)-C(1)	118.2(5)	N(1)-B(1)-N(2)	121.3(5)
B(1)-N(2)-Si(1)	119.71(12)	N(1A)-B(1)-N(2)	121.8(5)
Si(1)-N(2)-Si(1A)	120.4(2)	N(3)-Si(1)-N(2)	107.8(2)
B(1)-N(2)-Si(1A)	119.71(12)		

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung **32**

Das trisubstituierte Borazin **32** besitzt eine dreizählige Symmetrieachse. Das B–N-Ringgerüst ist exakt planar, wobei die Borazinatome und die Atome Si(2) und N(2) des Cyclosilazans auf der Spiegelebene liegen. Die Si–N-Heterocyclen sind spiegelsymmetrisch, woraus eine exakt planare Anordnung der vier Si–N-Ringatome Si(1), Si(1A), N(3) und N(3A) resultiert. N(2) ragt mit 49.2 pm und Si(2) mit 14.6 pm aus der erwähnten Vierringebene. Das Cyclotrisilazan weist folglich eine verzerrte Bootkonformation auf (vgl. Abbildung 13).

Zudem ist das Si–N-Ringgerüst nicht exakt hexagonal wie in Verbindung **31**. Der Ringinnenwinkel der Stickstoffatome N(3) und N(3A) ist mit 134.8° gegenüber N(2) mit 120.4° aufgeweitet, der von Si(1) und Si(1A) mit 107.8° gegenüber Si(2) mit 102.5° .

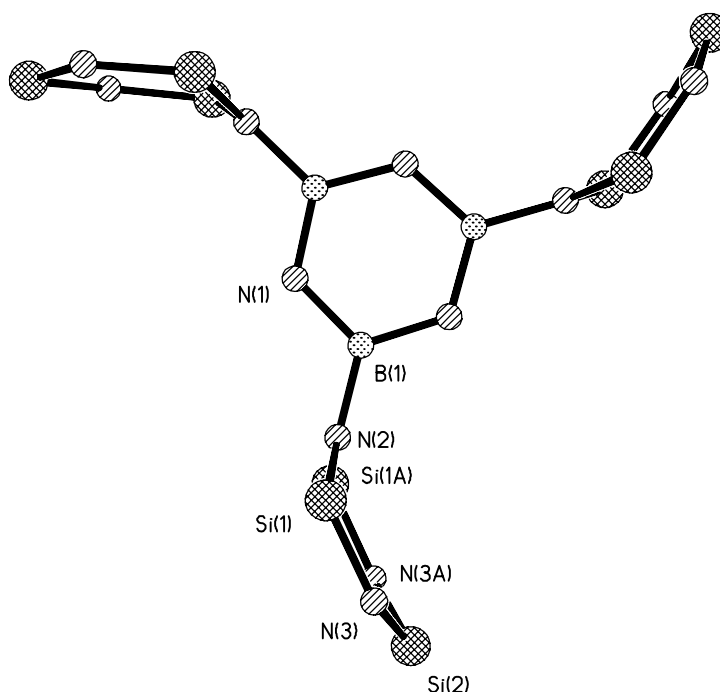


Abbildung 13: Seitenansicht der Cyclotrisilazane des trisubstituierten Borazins **32**

Sowohl die Boratome als auch die Ringstickstoffatome der Cyclosilazane und des Borazins sind mit Winkelsummen von 360° trigonal planar umgeben.

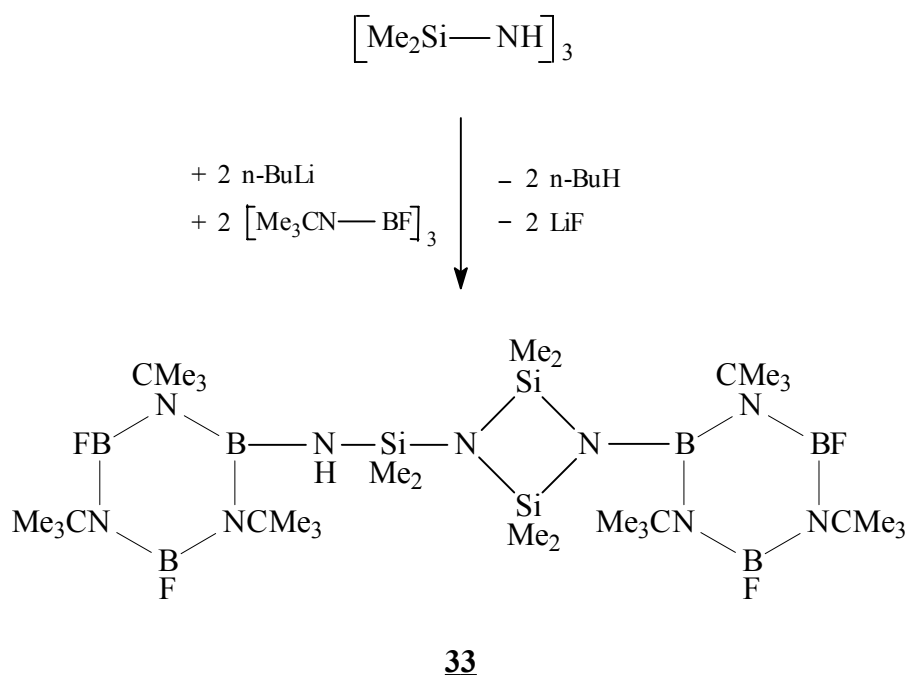
In Übereinstimmung mit dem bisher untersuchten gekoppelten Si–N- und B–N-Heterocyclus **31** sind die exocyclischen B–N-Bindungen mit 146.9 pm länger als die B–N-Ringbindungen (144.5 pm). Die dem verknüpfenden Stickstoffatom benachbarten Si–N-Ringbindungen Si(1)–N(2) und Si(1A)–N(2) sind 5 pm kürzer als die übrigen endocyclischen Si–N-Bindungen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Stickstoffatom N(2) mit drei statt zwei Lewisäuren verknüpft ist, wodurch sich die Elektronendichte pro gebildeter Bindung verringert.

Die Ermittlung der Si–N-Bindungslängen läßt eine Voraussage zu, welche Bindung bei der Polymerisation gespalten wird. Es ist mit einer Öffnung des Cyclotrisilazans durch Bruch der längsten und somit schwächsten Bindung Si(1)-N(2) zu rechnen.

3.3.5 Synthese von Bis- und Tris(borazinyl)cyclosilazanen

Zur Erhöhung des Boranteils der Precursormoleküle werden Hexamethylcyclotrisilazan und Octamethylcyclotetrasilazan mit zwei bzw. drei Äquivalenten Fluorborazin umgesetzt. Die Kopplung der B–N- und Si–N-Ringsysteme im Verhältnis 2:1 bzw. 3:1 erfolgt in einem Reaktionsschritt.

Die Umsetzung des dilithiierten Hexamethylcyclotrisilazans mit der bimolaren Menge 2,4,6-Tri-tert.-butyl-1,3,5-trifluorborazin führt bei hohen Temperaturen unter Kontraktion des sechsgliedrigen Si–N-Ringsystems zur Bildung des unsymmetrisch substituierten Cyclodisilazans **33**. Das Si:B:N-Verhältnis beträgt 1:2:3.



Gleichung 30

Die Kontraktion des Ringsystems ist auf den hohen sterischen Anspruch der tert.-Butylsubstituenten und die hohe Reaktionstemperatur, die zur LiF-Abspaltung notwendig ist, zurückzuführen.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren von Verbindung **33** zeigen für das kontrahierte Si–N-Ringgerüst Signale im Intensitätsverhältnis 2:1. Die gefundenen Resonanzen entsprechen den charakteristischen Chemischen Verschiebungen für 1-(Aminodimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazane. Für das aminoverknüpfte und das am Stickstoffatom des viergliedrigen Ringsystems gekoppelte Borazin findet man leicht voneinander abweichende Resonanzen in den ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren. Die Signale des jeweiligen Borazins weisen ein Intensitätsverhältnis von 2:1 auf. Das Cyclodisilazan **33** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form farbloser Kristalle. Abbildung 14 zeigt Verbindung **33** im Festkörper, in Tabelle 13 und 14 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

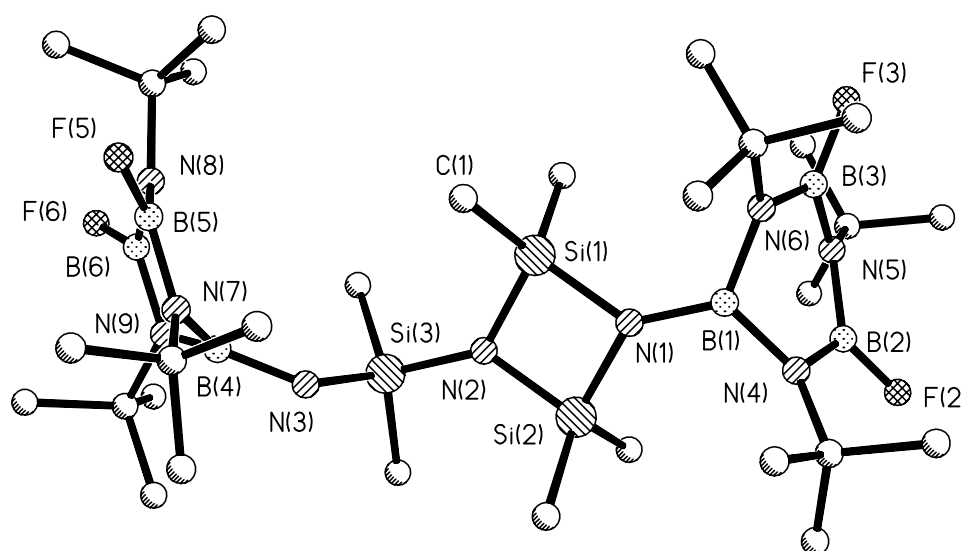


Abbildung 14: Kristallstruktur von Verbindung **33**

Si(1)-N(2)	174.4(2)	N(2)-Si(3)	171.9(2)
Si(1)-N(1)	177.0(2)	Si(3)-N(3)	174.8(2)
N(2)-Si(2)	173.8(2)	N(3)-B(4)	140.5(3)
N(1)-Si(2)	177.7(2)	B(1)-N(6)	148.4(3)
N(1)-B(1)	141.7(3)	N(6)-B(3)	140.8(3)
B(1)-N(4)	149.1(3)	B(3)-N(5)	144.3(3)
B(2)-N(5)	143.9(3)	B(2)-N(4)	141.6(3)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung **33**

B(1)-N(1)-Si(1)	132.5(2)	N(6)-B(1)-N(4)	113.6(2)
Si(1)-N(1)-Si(2)	89.96(9)	N(2)-Si(1)-N(1)	88.89(9)
B(1)-N(1)-Si(2)	129.7(2)	N(2)-Si(2)-N(1)	88.84(9)
N(1)-B(1)-N(4)	122.2(2)	Si(2)-N(2)-Si(1)	92.12(9)
N(1)-B(1)-N(6)	123.2(2)		

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung **33**

Die anhand der NMR-Daten vorgeschlagene Struktur für das kontrahierte Ringsystem **33** kann durch die angefertigte Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.

Das Si–N-Ringgerüst des Cyclodisilazans ist nicht exakt planar. Der viergliedrige Ring ist an der gedachten Si(1)⋯Si(2)-Achse geknickt, der Faltwinkel beträgt 4.7° (vgl. Abbildung 15). Für die endocyclischen Si–N-Bindungen werden unterschiedliche Bindungslängen ermittelt, daher ist eine leichte Verzerrung des Silicium-Stickstoff-Heterocyclus zu beobachten.

Das Ringstickstoffatom N(2) ist mit einer Winkelsumme von 360.0° planar umgeben. Im Gegensatz dazu beträgt die Winkelsumme am Stickstoffatom N(1) 352.2° und weist somit eine Tendenz zur trigonal pyramidalen Koordinationsgeometrie auf.

Die Borazinringsysteme kristallisieren in Bootkonformation (vgl. Abbildung 15). Die Boratome B(1) und B(4) weichen um 37.0 pm bzw. 34.7 pm, die Stickstoffatome N(5) und N(8) um 26.9 pm bzw. 25.8 pm von der Sechsringebene ab.

Sowohl die verknüpfenden Boratome B(1) und B(4) mit Winkelsummen von 359.0° bzw. 359.4° als auch die Stickstoffatome N(4) und N(9) mit Winkelsummen von 358.7° bzw. 358.2° sind im Gegensatz zu N(5), N(6), N(7) und N(8) nicht exakt planar umgeben.

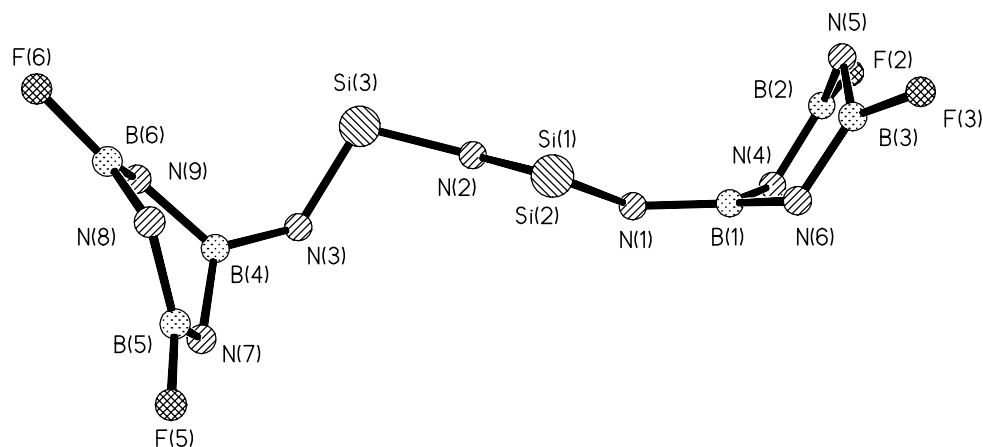
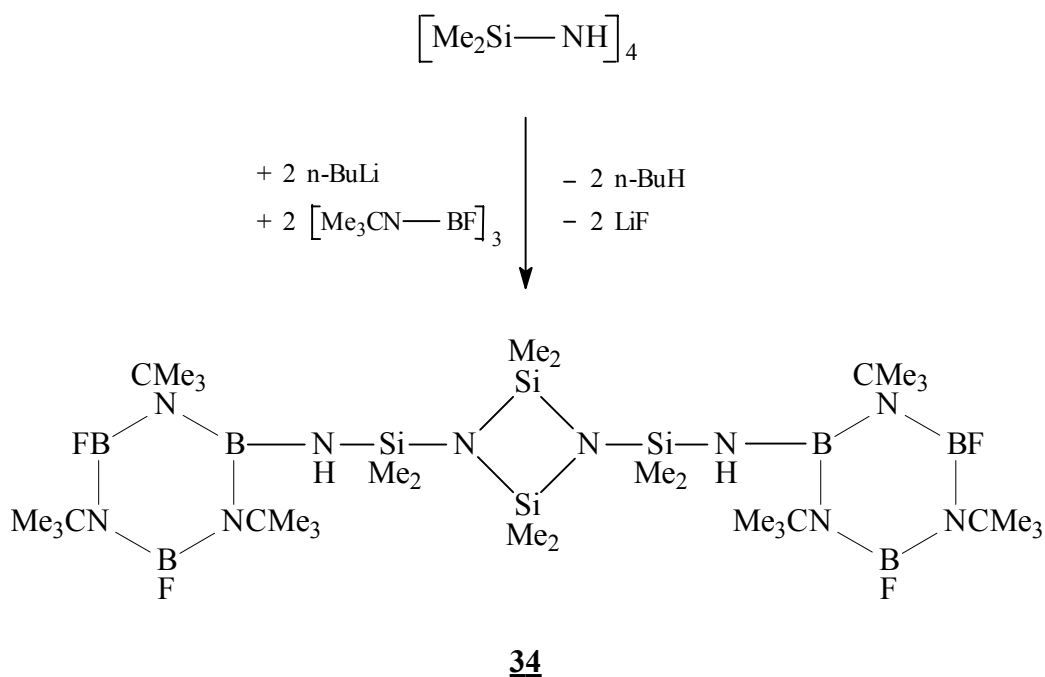


Abbildung 15: Kristallstruktur von Verbindung **33** mit Blick entlang der Si(1)⋯Si(2)-Achse

Die Fluorfunktion am Borazin bewirkt wie in Verbindung **31** eine Verkürzung der B–N-Ringbindungen (B(2)–N(4) und B(3)–N(6)) und eine Verlängerung der benachbarten B–N-Bindungen.

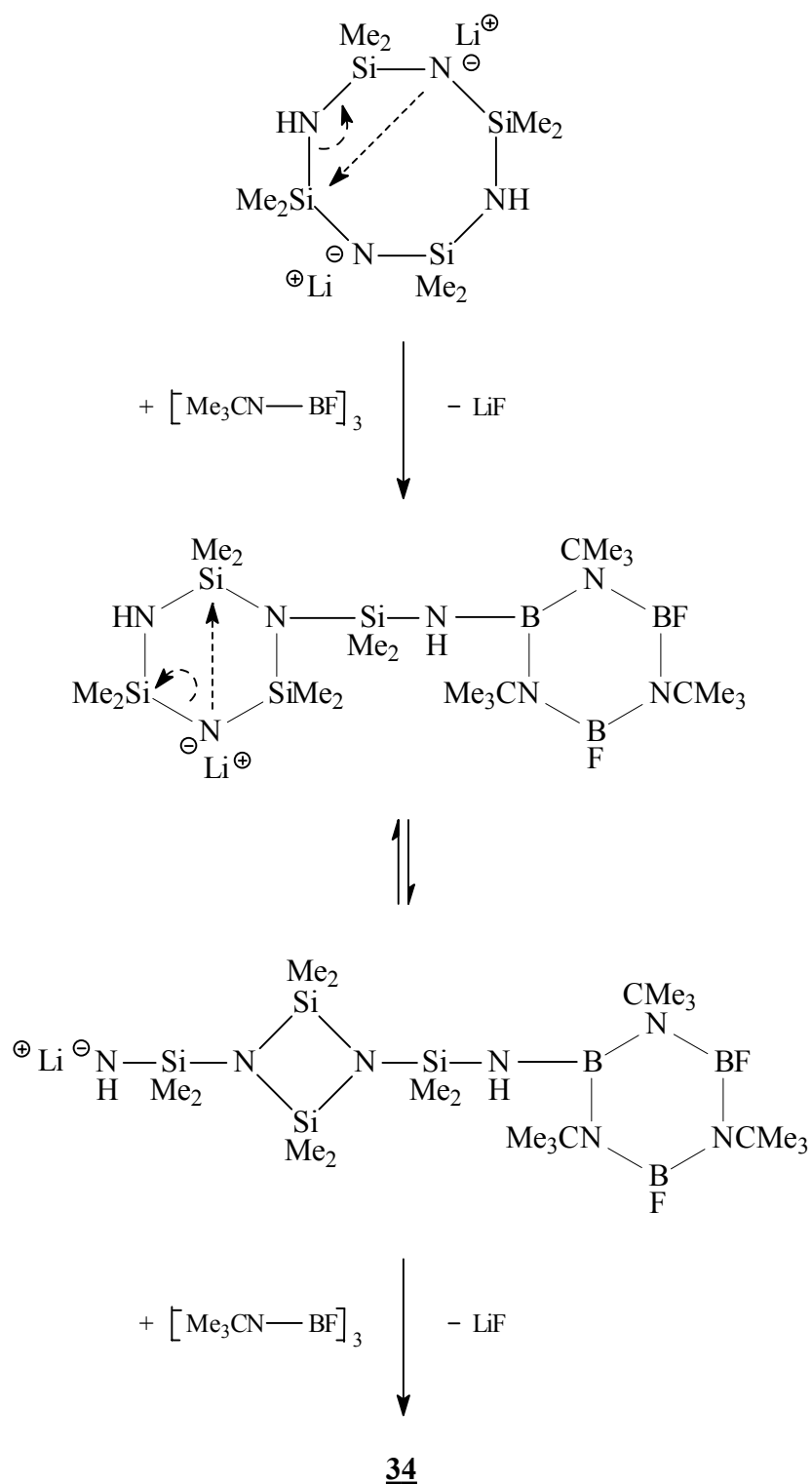
Im Gegensatz zu den bisher untersuchten gekoppelten Si–N- und B–N-Heterocyclen (vgl. Verbindung **31** und **32**) sind die B–N-Ringbindungen etwa gleich lang (B(2)–N(4) und B(3)–N(6)) oder sogar länger (B(1)–N(6), B(1)–N(4), B(2)–N(5)) als die exocyclischen B–N-Bindungen.

Führt man die Reaktion zu Verbindung **33** analog mit Octamethylcyclotetrasilazan durch, führt dies zur Kopplung des Si–N-Heterocyclus mit zwei 2,4,6-Tri-tert.-butyl-1,3,5-trifluorborazinen unter Kontraktion des achtgliedrigen Si–N-Ringsystems zum symmetrisch substituierten Cyclodisilazan **34**. Die Verbindung weist ein Si:B:N-Verhältnis von 2:3:5 auf.



Gleichung 31

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren von Verbindung **34** zeigen für die Dimethylsilylgruppierungen zwei Signale gleicher Intensität, was auf die Kontraktion des achtgliedrigen Ringsystems schließen läßt. Nach bisherigen Kenntnissen erfolgt die Kontraktion vom achtgliedrigen Ringanion zum sechsgliedrigen monosubstituierten Anion und anschließend unter weiterer Substitution zum viergliedrigen disubstituierten Cyclosilazan (vgl. Mechanismus 4).



Mechanismus 4

Das symmetrische Bis(borazinylaminodimethylsilyl)cyclodisilazan **34** kristallisiert aus n-Hexan in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$ in Form farbloser Kristalle. Abbildung 16 zeigt die Struktur von **34** im Kristall, die Tabellen 15 und 16 enthalten ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

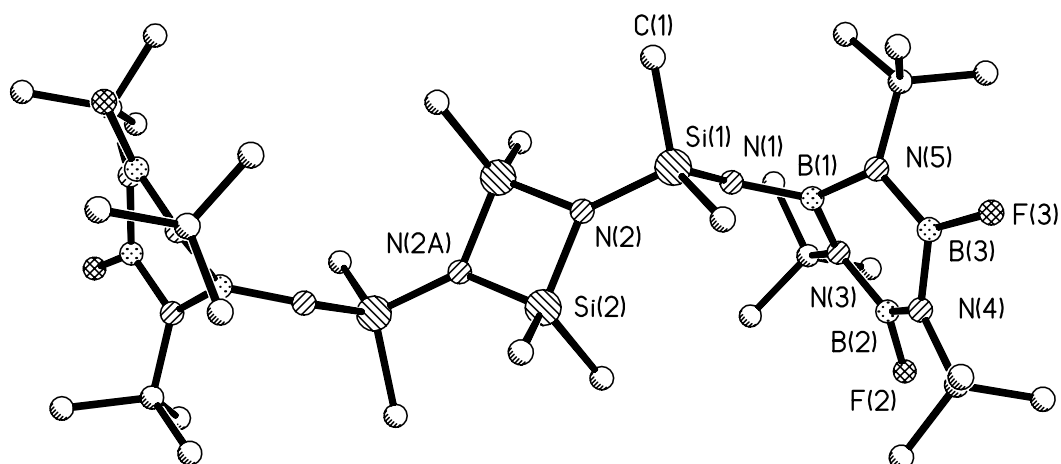


Abbildung 16: Kristallstruktur von Verbindung **34**

Si(1)-N(2)	171.8(2)	N(4)-B(3)	144.2(3)
Si(2)-N(2)	174.2(2)	N(4)-B(2)	143.6(3)
N(1)-B(1)	141.6(3)	B(2)-F(2)	135.9(3)
B(1)-N(5)	147.0(3)	N(3)-B(2)	142.1(4)
N(5)-B(3)	140.6(3)	B(1)-N(3)	147.4(3)
B(3)-F(3)	134.9(3)	Si(1)-N(1)	175.0(2)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung **34**

Si(2)-N(2)-Si(2A)	90.76(10)	B(3)-N(5)-B(1)	114.0(2)
N(2)-Si(2)-N(2A)	89.24(10)	B(1)-N(5)-C(51)	123.3(2)
B(3)-N(5)-C(51)	120.9(2)		

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung **34**

Das bis(boraziny laminodimethylsilyl)substituierte Cyclodisilazan **34** besitzt ein planares Si–N-Ringgerüst mit einem Symmetriezentrum in der Ringmitte. Das Stickstoffatom N(2) des viergliedrigen Si–N-Heterocyclus weist mit einer Winkelsumme von 359.8° eine trigonal planare Koordinationsgeometrie auf. Die Boratome sind - mit leichter Abweichung von B(1) (Winkelsumme = 359.5°) - im Gegensatz zu den Stickstoffatomen des Borazinringes exakt planar umgeben. Die Winkelsummen von N(3), N(4) und N(5) liegen zwischen 358.2° und 359.3° .

Das Borazinringgerüst ist analog Verbindung **33** nicht planar, sondern kristallisiert in Bootkonformation (vgl. Abbildung 17). Das verknüpfende Boratom B(1) weicht 32.8 pm von der Sechsringsebene ab, das Stickstoffatom N(4) 23.7 pm.

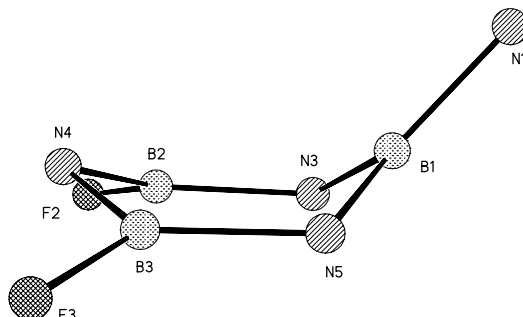
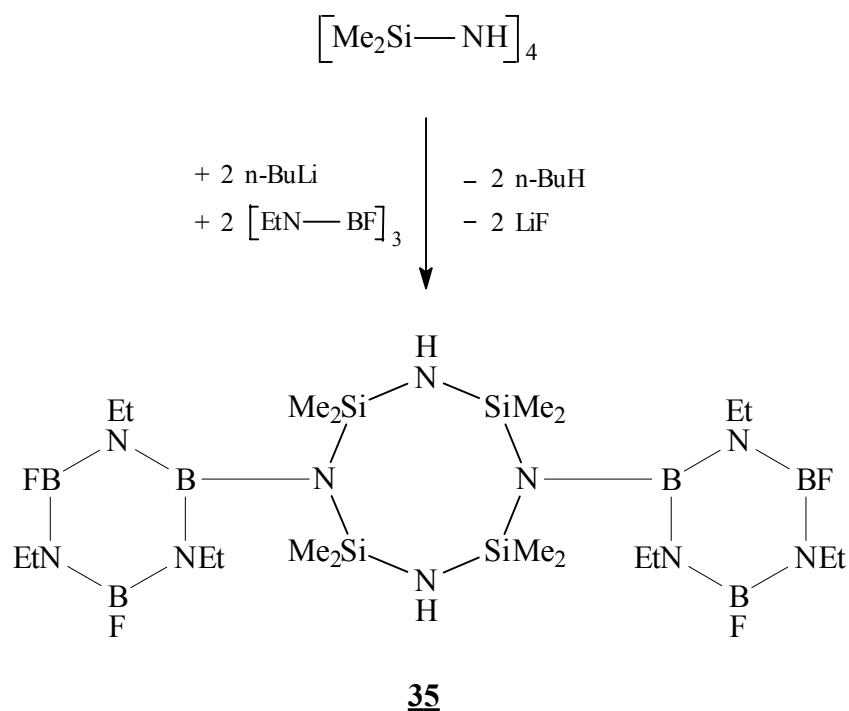


Abbildung 17: Borazinylsubstituent von Verbindung **34**

Der Einfluß der Fluorfunktionen und die Tendenzen der endo- und exocyclischen B–N-Bindungslängen entsprechen den bereits dargestellten Verhältnissen des unsymmetrisch substituierten Cyclodisilazans **33** (vgl. Seite 55).

Die Umsetzung des dilithiierten Octamethylcyclotetrasilazans mit zwei Äquivalenten des sterisch weniger anspruchsvollen 1,3,5-Trifluor-2,4,6-triethylborazins führt zur disubstituierten Verbindung **35** unter Erhalt des achtgliedrigen Ringsystems.



Gleichung 32

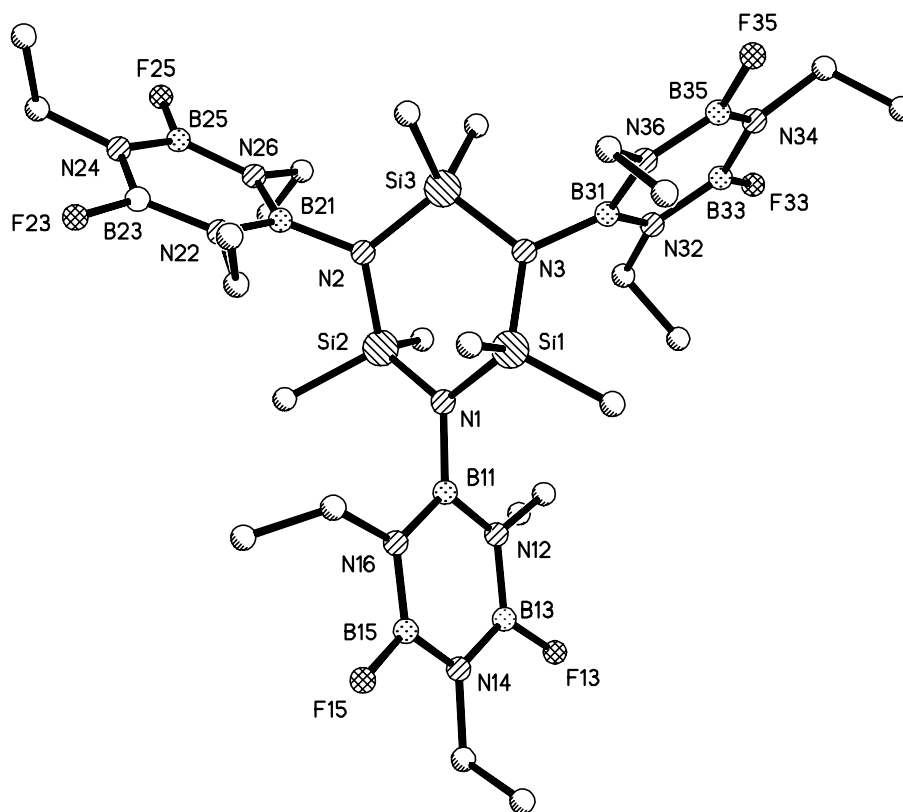


Abbildung 18: Kristallstruktur von Verbindung **36**

Si(1)-N(1)	174.9(2)	B(13)-N(14)	141.3(4)
N(1)-B(11)	149.3(3)	N(14)-B(15)	141.1(4)
B(11)-N(12)	144.4(3)	B(15)-N(16)	142.8(3)
N(12)-B(13)	143.3(4)	N(16)-B(11)	145.2(3)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung **36**

N(3)-Si(1)-N(1)	108.88(10)	Si(3)-N(2)-Si(2)	121.23(11)
Si(2)-N(1)-Si(1)	119.44(11)	N(2)-Si(3)-N(3)	106.41(10)
N(1)-Si(2)-N(2)	109.40(10)	Si(1)-N(3)-Si(3)	121.71(11)

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung **36**

Das zentrale sechsgliedrige Si–N-Ringerüst weist eine verzernte Twistform auf. Die Atome Si(3) und N(1) liegen in der Ringebene, die Atome Si(1) und N(2) ragen um 32.5 – 36.2 pm nach unten bzw. Si(2) und N(3) nach oben aus der Ebene hinaus (vgl. Abbildung 19).

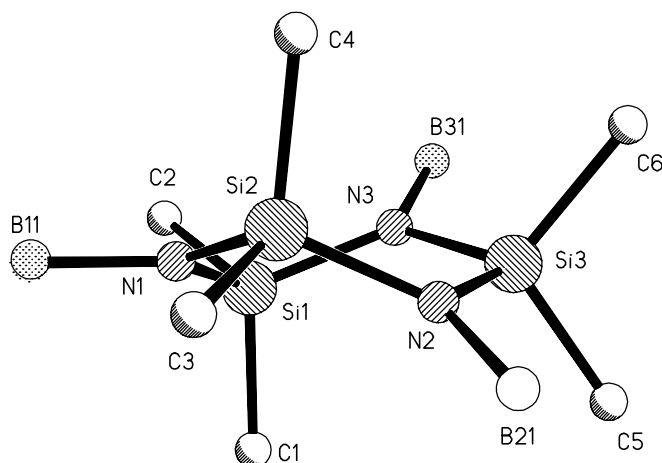
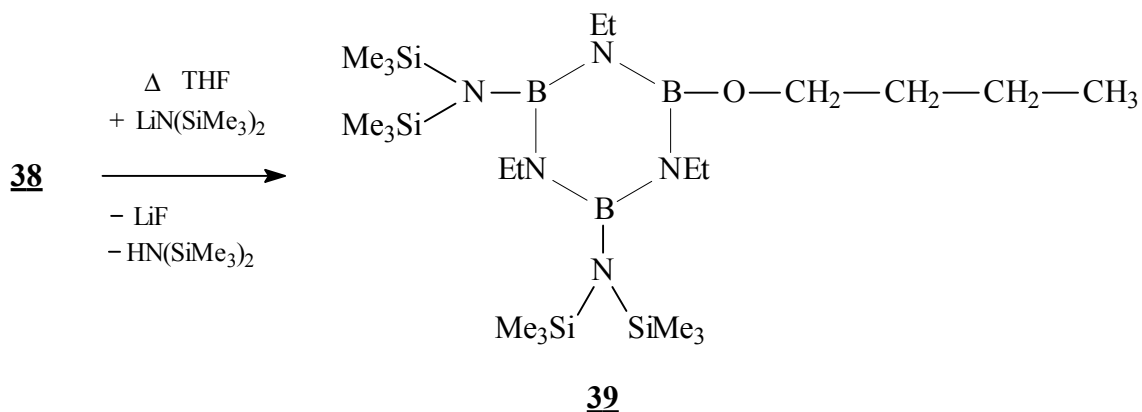


Abbildung 19: Seitenansicht des zentralen Si–N-Ringgerüsts von **36** mit verknüpfenden Boratomen

Jeweils eine Methylgruppierung der von der Ebene abweichenden Atome Si(1) und Si(2) ist axial, die andere äquatorial angeordnet. Im Gegensatz dazu trägt das in der Ringebene liegende Atom Si(3) zwei halbaxial stehende Methylgruppierungen.

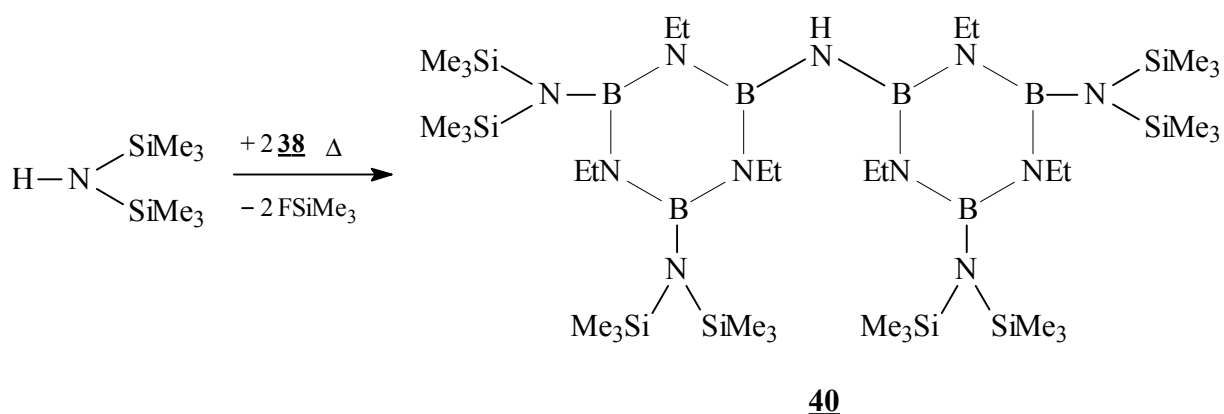
Die jeweiligen Ringinnenwinkel der Si- bzw. N-Atome des Cyclotrisilazans sind annähernd gleich, das sechsgliedrige Ringgerüst ist daher fast exakt hexagonal. Die Ringstickstoffatome des Si–N-Heterocyclus besitzen eine trigonal planare Koordinationsgeometrie. Dasselbe gilt für die Bor- und Stickstoffatome des planaren Borazingerüsts, die mit Winkelsummen von 360° exakt planar umgeben sind. Die B–N-Ringbindungen sind aufgrund der Fluorfunktion analog Verbindung **31** kürzer als die exocyclischen B–N-Bindungen.



Gleichung 36

Reaktionen mit THF-Spaltung sind sehr komplex [73, 82]. Die Bildung der Verbindung **39** kann durch Spaltung eines THF-Moleküls und anschließender Abstraktion eines Protons aus dem Lösungsmittel erklärt werden. Unter Lithiumfluoridabspaltung entsteht Verbindung **39**. Ausgehend von 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trimethylborazin gelang die Synthese des 1,3,5-Tris(bis(trimethylsilyl)amino)borazins in einem Reaktionsschritt [83].

Ein weiteres halogenfreies Precursormolekül erhält man durch Umsetzung von zwei Äquivalenten des disubstituierten Fluorborazins **38** mit Hexamethyldisilazan bei hohen Temperaturen (160 °C). Die zwei Borazinringsysteme werden unter zweifacher Fluortrimethylsilanabspaltung über eine NH-Funktion verbrückt, was zur Bildung von Verbindung **40** führt. Das Si:B:N-Verhältnis beträgt 4:3:5.5.



Gleichung 37

Verbindung **40** kristallisiert aus n-Hexan in der monoklinen Raumgruppe Pn in Form farbloser Plättchen. Abbildung 20 zeigt die NH-verbrückten Borazine im Festkörper, die Tabellen 19 und 20 enthalten ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

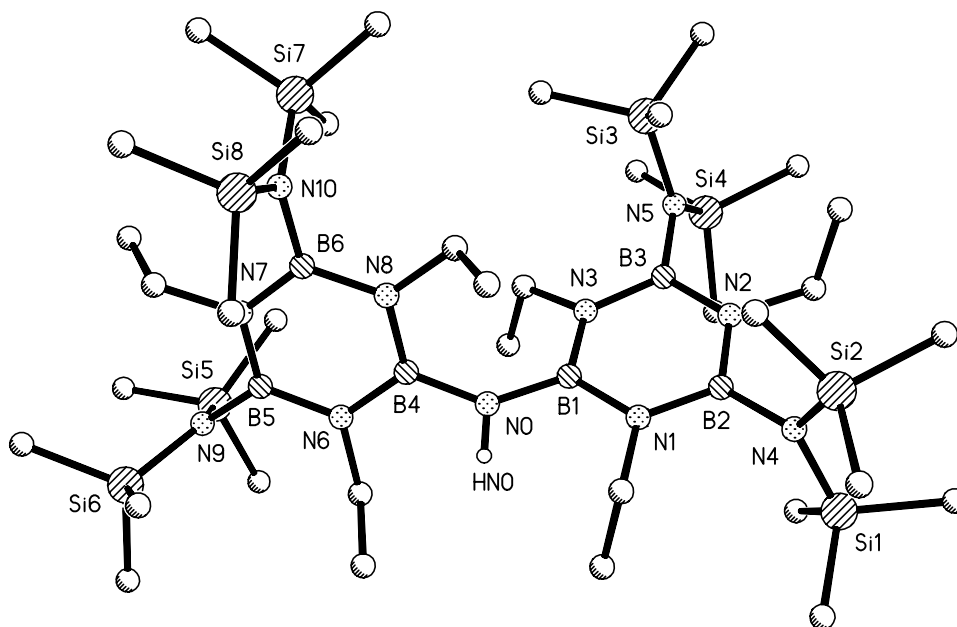


Abbildung 20: Kristallstruktur von Verbindung **40**

N(0)-B(1)	144.3(4)	B(2)-N(4)	147.2(4)
B(1)-N(3)	144.1(4)	B(3)-N(5)	148.6(4)
B(1)-N(1)	144.2(4)	N(4)-Si(1)	176.1(6)
N(1)-B(2)	144.0(4)	N(4)-Si(2)	174.5(3)
B(2)-N(2)	145.5(4)	N(5)-Si(3)	173.4(3)
B(3)-N(3)	144.2(4)	N(5)-Si(4)	174.8(3)
N(2)-B(3)	144.3(4)	N(0)-B(4)	144.0(4)

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung **40**

B(4)-N(0)-B(1)	140.1(3)	N(3)-B(1)-N(1)	118.2(3)
N(3)-B(1)-(N0)	122.0(3)	N(1)-B(1)-N(0)	119.7(3)

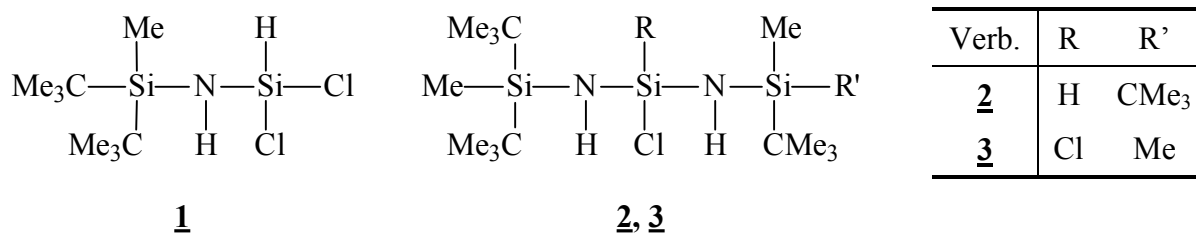
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung **40**

Die Elementarzelle von Verbindung **40** beinhaltet vier Moleküle, wobei sich je zwei unabhängige Moleküle in einer asymmetrischen Einheit befinden.

Sowohl die Stickstoffatome der Borazine und Aminosubstituenten als auch die Boratome weisen mit Winkelsummen um 360° planare Koordinationsgeometrie auf. N(4), N(5), N(9) und N(10) gehen als einzige Stickstoffatome Bindungen zu drei Lewissäuren ein, daher sind die exocyclischen B–N-Bindungen zum Bis(silyl)aminosubstituenten (147.2 pm und 148.7 pm) länger als die B–N-Ringbindungen und auch als die exocyclischen B–N-Bindungen zum ringverbrückenden Stickstoffatom N(0).

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, neue Edukte zur Darstellung bis(silyl)substituierter Cyclodisilazane zu isolieren und charakterisieren. Dazu gehören das Silylamindichlorsilan **1** und die Bis(silylamino)chlor- bzw. -dichlorsilane **2** und **3**.



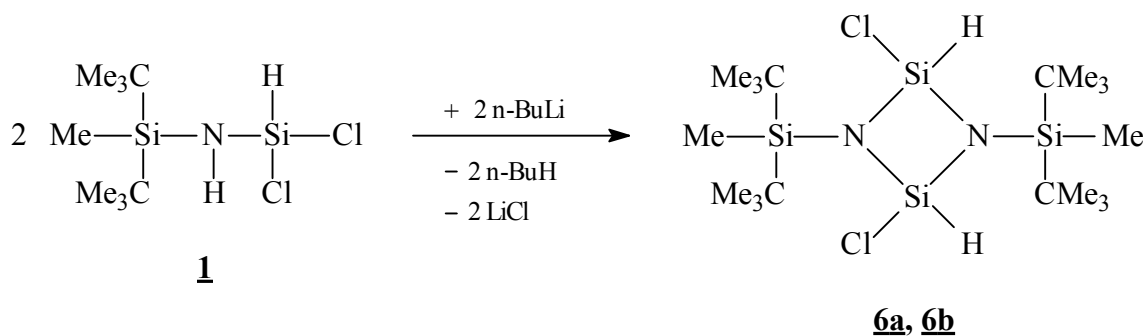
Schema 8

Die Umsetzung von monolithiertem Di-tert.-butylsilylamin mit Tetrachlorsilan führt zur Bildung der Tris- und Tetrakis(silylamino)silane **4** und **5**. Von Verbindung **4** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.



Schema 9

Ausgehend vom Di-tert.-butylmethylsilylaminodichlorsilan **1** erhält man durch Lithiierung der NH-Funktion und anschließende thermische Lithiumchloridabspaltung ein cis/trans-Isomerengemisch des 1,3-Bis(silyl)-2,4-dichlorcyclodisilazans **6** im Verhältnis 2:1.



Gleichung 38

Die Lithiierung des Bis(di-tert.-butylmethylsilylamino)chlorosilans **2** bzw. des unsymmetrisch silylsubstituierten Bis(amino)dichlorsilans **3** führt unter thermischer Lithiumchloridabspaltung zur Bildung der amino-hydrido- bzw. amino-chlorfunktionellen Bis(silyl)cyclodisilazane **7** und **8**. Abbildung 3 zeigt die Struktur von Verbindung **7** im Festkörper.

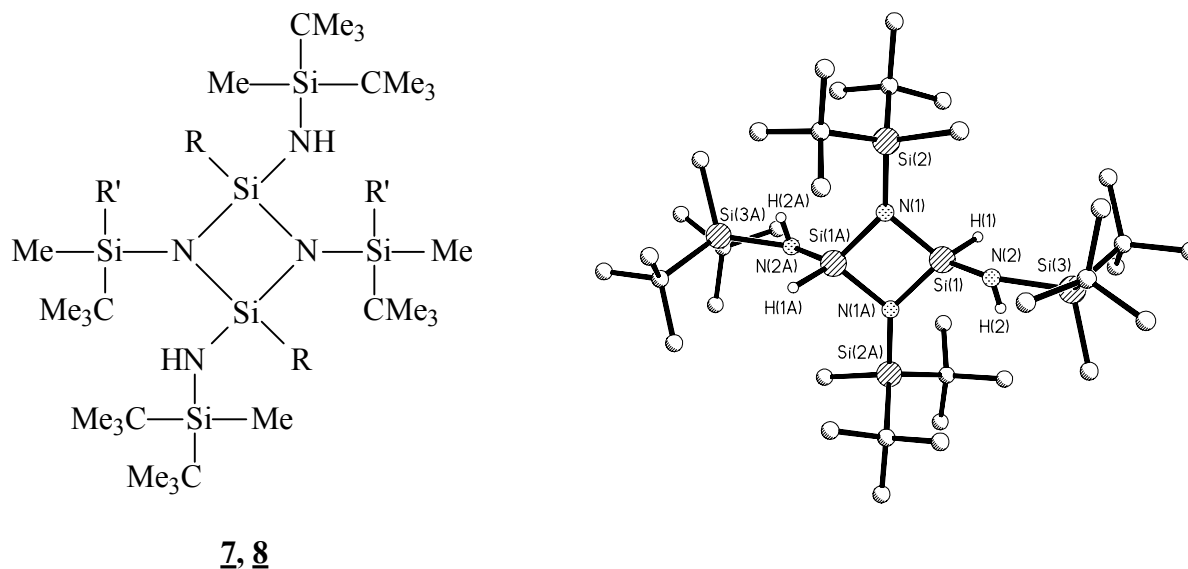
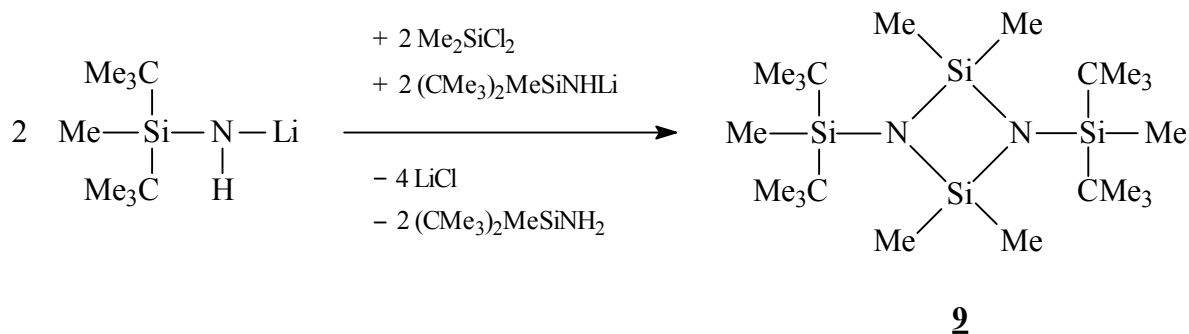


Abbildung 3: Kristallstruktur von Verbindung **7**

Verb.	R	R'
7	H	CMe ₃
8	Cl	Me

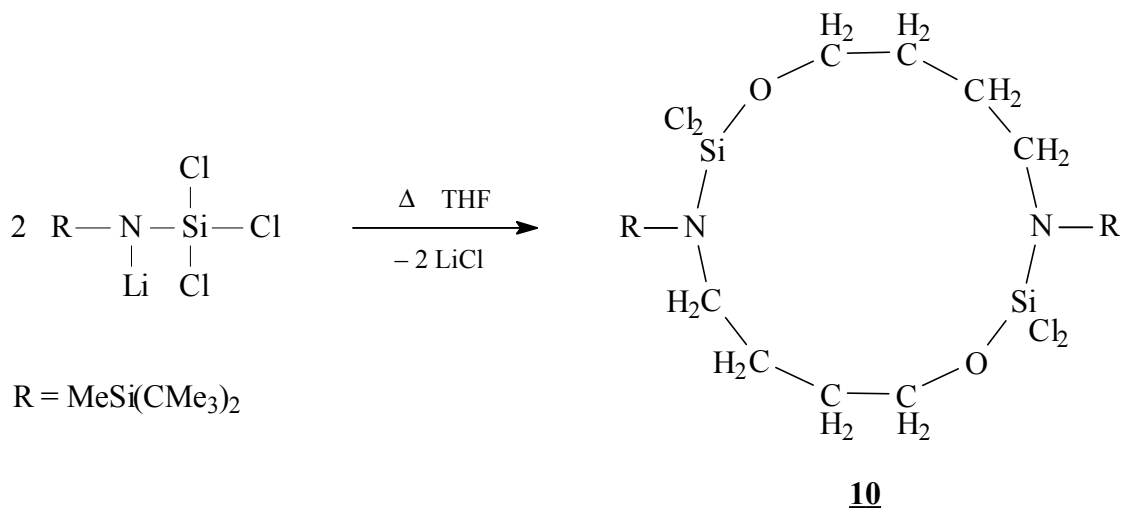
Schema 10

Bei der Darstellung von Bis(di-tert.-butylmethylsilylamino)dimethylsilan [72] entsteht durch Umsetzung der bimolaren Menge monolithiierten Silylamins mit Dichlordimethylsilan als Nebenprodukt das 1,3-Bis(silyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan **9**.

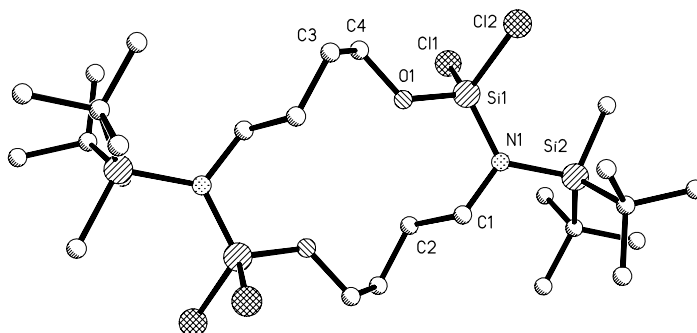


Gleichung 39

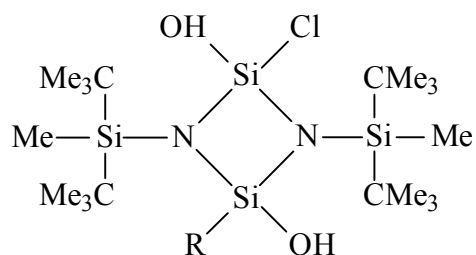
Die Lithiierung von Di-tert.-butylmethylsilylaminotrichlorsilan führt in einem Gemisch von n-Hexan/THF zur Bildung des Makrocyclus **10** (vgl. Gleichung 40) [73]. Für die Entstehung von Verbindung **10** wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Abbildung 4 zeigt die Struktur des vierzehngliedrigen (SiNC₄O)₂-Heterocyclus **10** im Kristall.



Gleichung 40

Abbildung 4: Kristallstruktur von Verbindung **10**

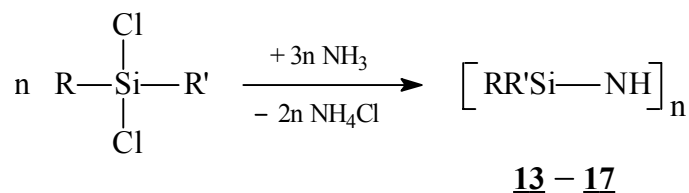
Die Hydrolyse des chlorfunktionellen 1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,2,4,4-tetrachlorcyclodisilazans [20] führt zur Bildung des ersten 1,3-Bis(silyl)-2,4-dichlor-2,4-dihydroxycyclodisilazans **11** und 1,3-Bis(silyl)-2-chlor-2,4,4-trihydroxycyclodisilazans **12**.

**11, 12**

Verb.	R
11	Cl
12	OH

Schema 11

Die NH-funktionellen Cyclosilazane **13** – **17** können nach der von Brewer und Haber entwickelten Methode durch Ammonolyse der entsprechenden Dichlorsilane dargestellt werden. Verbindung **15** stellt das erste auf diesem Syntheseweg erhaltene Cyclodisilazan dar.

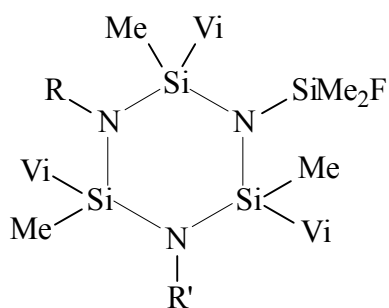


Verb.	n	R	R'
13	3	Me	Vi
14	4	Me	Vi
15	2	CMe ₃	H
16	3	CMe ₃	H
17	4	CMe ₃	H

Gleichung 41

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gelang es, Anzahl und Verhältnisse der gebildeten cis/trans-Isomere aufzuklären.

Das isolierte Cyclotrisilazan **13** wurde einer Substitutionsreaktion unterzogen. Die Lithiierung von **13** und anschließende Umsetzung mit Difluordimethylsilan führt zur Bildung der Mono-, Di- und Trisubstitutionsprodukte **18** – **20**.

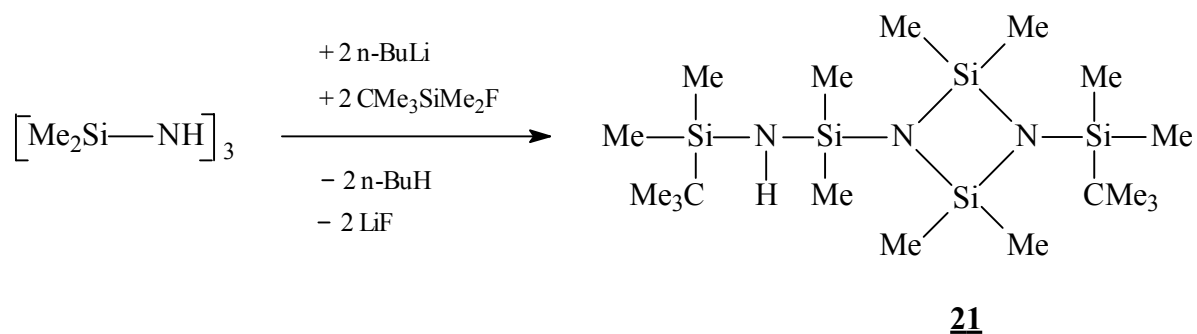


18 – 20

Verb.	R	R'
18	H	H
19	H	SiMe ₂ F
20	SiMe ₂ F	SiMe ₂ F

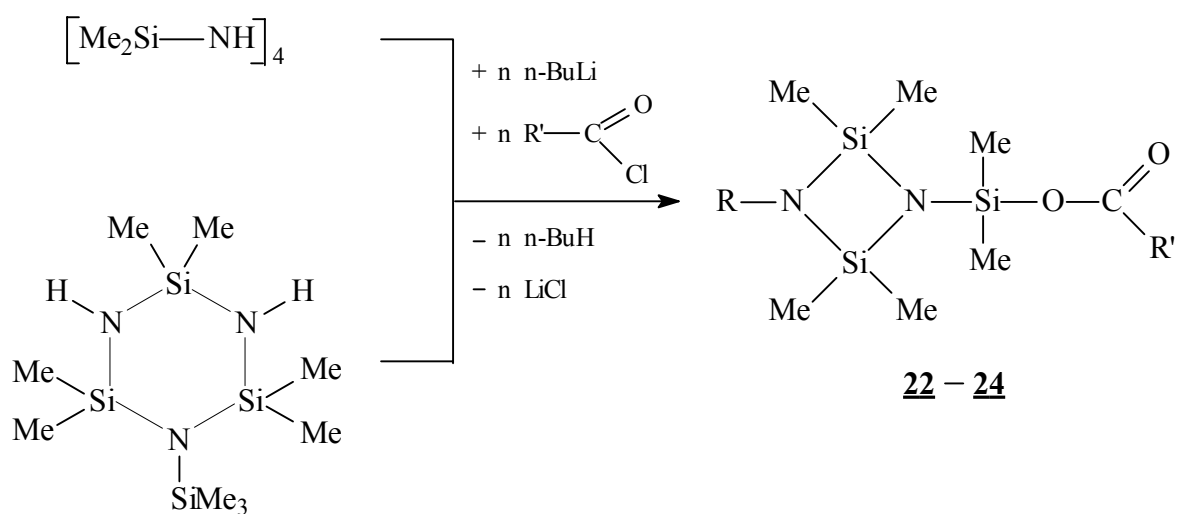
Schema 12

Eine weitere Substitutionsreaktion wurde mit Hexamethylcyclotrisilazan durchgeführt. Das zweifach lithiierte Si–N-Ringsystem reagiert mit tert.-Butylfluordimethylsilan im Autoklaven bei 200 °C unter zweifacher LiF-Abspaltung und Substitution der beiden NH-Funktionen zu dem kontrahierten Cyclodisilazan **21**.



Gleichung 42

Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens des lithiierten HMCTS bzw. des OMCTS gegenüber organischen Säurechloriden ließ eine Ringexpansion durch CO-Insertion in die Si-N-Ringbindung erwarten. Die Umsetzung des dilithiierten OMCTS bzw. des monolithiierten silylsubstituierten HMCTS führt unerwartet zur Bildung der kontrahierten Bis(dimethylsilylsäureester)cyclodisilazane **22** und **23** bzw. des Dimethylsilylsäureester-cyclodisilazans **24** (vgl. Gleichung 43).



Gleichung 43

Verb.	n	R	R'
22	2	SiMe ₂ -O-COR'	CMe ₃
23	2	SiMe ₂ -O-COR'	C ₆ H ₅
24	1	SiMe ₃	CMe ₃

Von Verbindung **22** wurde eine Kristallstruktur angefertigt (vgl. Abbildung 9), anhand derer aufgeklärt werden konnte, daß die NH-Funktionen nach Kontraktion zum entsprechenden Cyclodisilazan durch je ein Sauerstoffatom ersetzt werden.

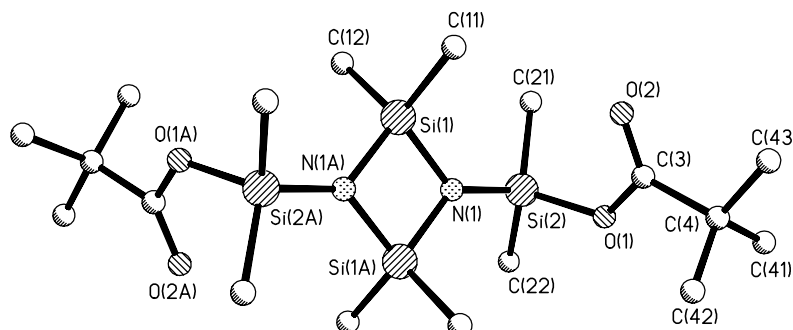
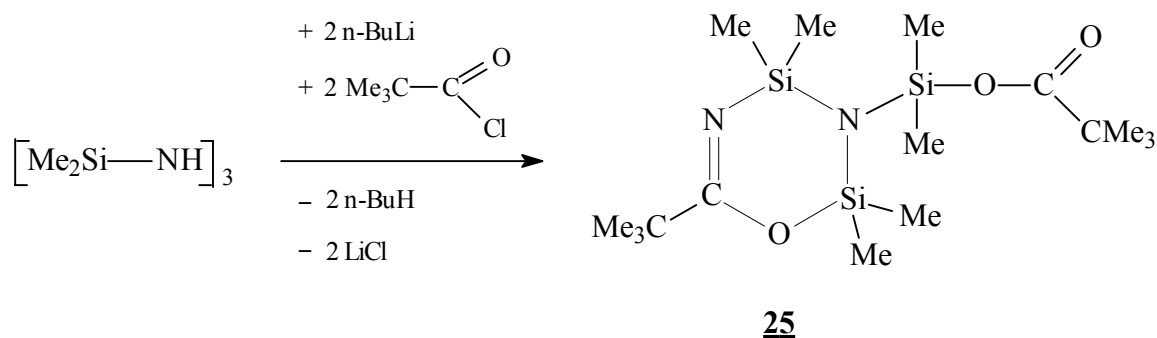


Abbildung 9: Kristallstruktur von Verbindung **22**

Bei Dilithiierung des HMCTS und Umsetzung mit zwei Äquivalenten Säurechlorid kann nach Kontraktion zum Dimethylsilylcyclodisilazan nur das exocyclische N-Atom ausgetauscht werden. Die cyclische NLi-Gruppe wird unter LiCl-Abspaltung durch das Säurechlorid substituiert und die erwartete CO-Insertion unter Ringexpansion zum sechsgliedrigen CN_2OSi_2 -Heterocyclus **25** findet statt (vgl. Gleichung 44).

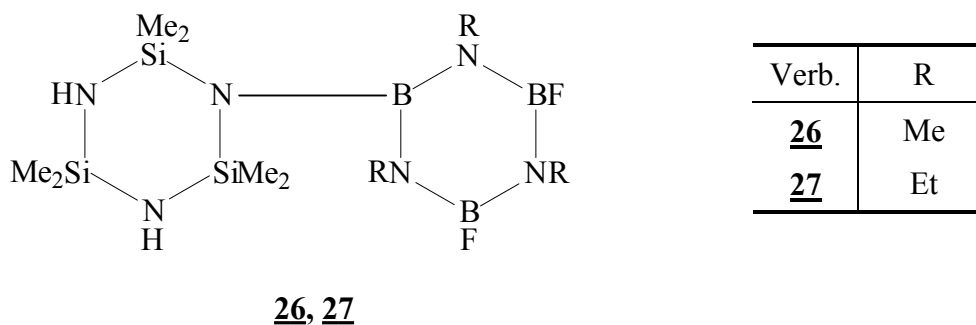


Gleichung 44

Der Reaktionsmechanismus, der zum Austausch der NH-Gruppierungen führt, bleibt aufzuklären.

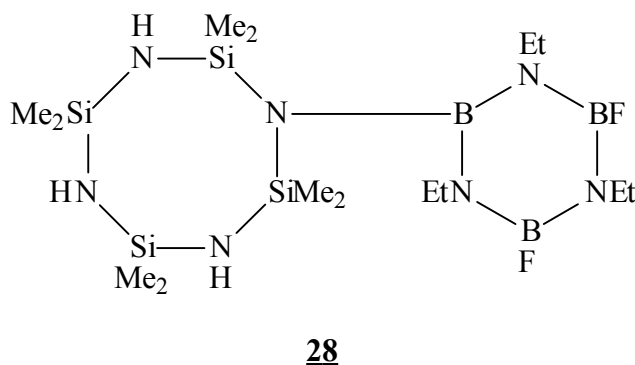
Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Synthese geeigneter Precursormoleküle für die Keramikdarstellung im ternären Si–B–N- bzw. quaternären Si–B–C–N-System durch Kopplung von Cyclodisilazanen bzw. Silazanen und Borazinen in unterschiedlichen Verhältnissen.

Lithiierung des HMCTS und Umsetzung mit äquimolarer Menge 1,3,5-Trifluorborazin führt zur Bildung der boraziny substituierten Cyclotrisilazane **26** und **27**.



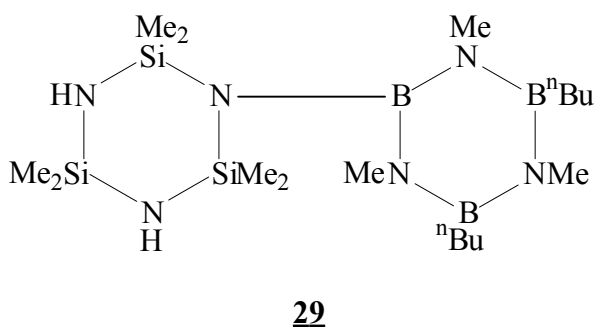
Schema 13

Die analoge Umsetzung ausgehend von monolithiertem OMCTS führt zur Kopplung der beiden Ringsysteme unter Erhalt des achtgliedrigen Ringgerüsts.



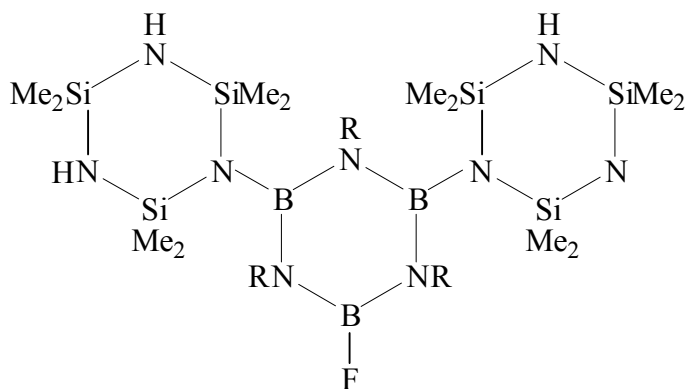
Schema 14

Die Synthese halogenfreier Systeme, die bei der Pyrolyse keine Salze abspalten, gelingt ausgehend von Verbindung **26** durch Substitution der verbleibenden Fluoratome durch Alkylgruppierungen.



Schema 15

Weitere halogenfreie Systeme erhält man durch schrittweise Substitution der verbleibenden Fluoratome von Verbindung **26** bzw. **27** durch Cyclotrisilazane. Dabei entstehen die bis(cyclotrisilazanyl)substituierten Borazine **30** und **31**. Abbildung 10 zeigt die Struktur von **31** im Kristall.



Verb.	R
30	Me
31	Et

30, 31

Schema 16

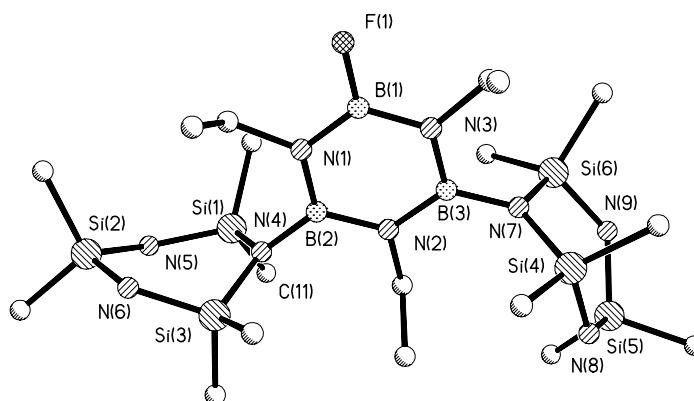
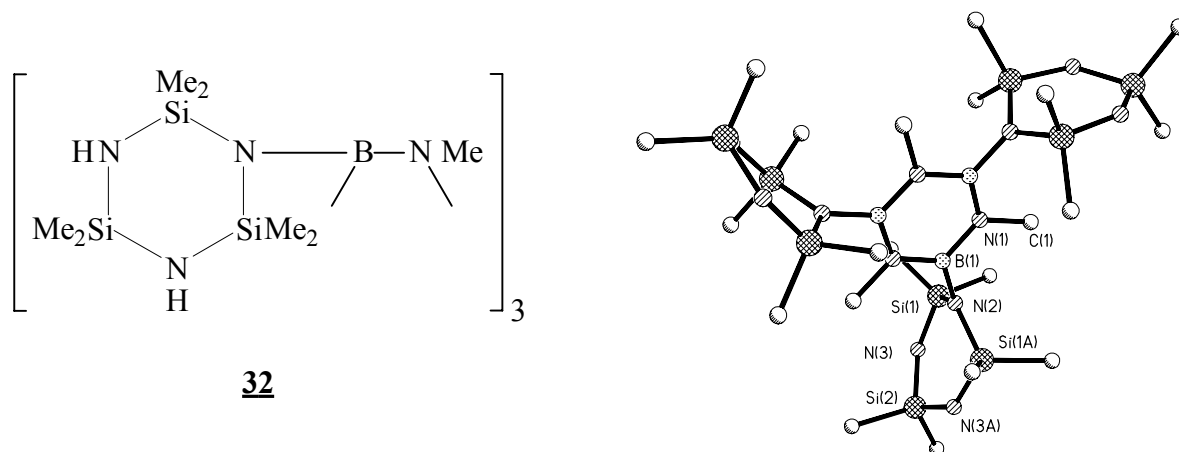
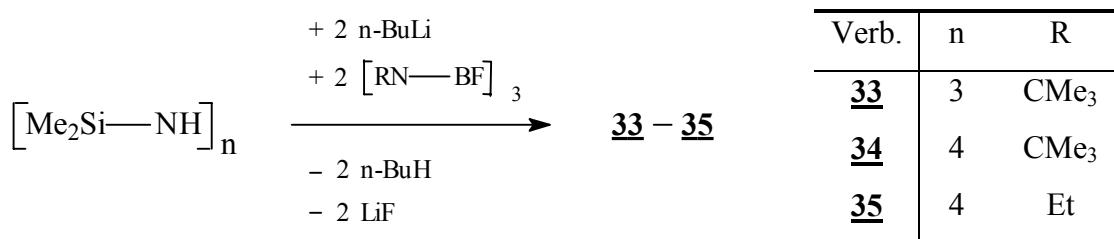


Abbildung 10: Kristallstruktur von Verbindung **31**

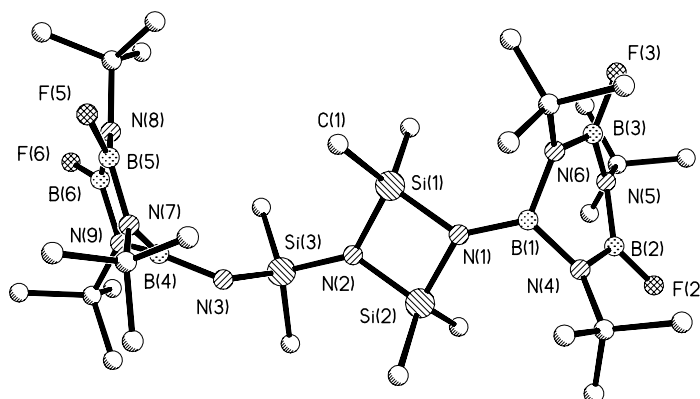
Die Substitution des letzten verbleibenden Fluoratoms durch HMCTS führt ausgehend von Verbindung **30** zur Bildung des symmetrisch substituierten 1,3,5-Tris(hexamethylcyclotrisilazanyl)borazins **32**. Abbildung 12 zeigt die Struktur von **32** im Festkörper.

**32****Schema 17****Abbildung 12: Kristallstruktur von Verbindung 32**

Die Erhöhung des Boranteils der Precursormoleküle gegenüber Verbindung **26** – **32** gelingt durch Umsetzung des dilithiierten HMCTS bzw. des OMCTS mit zwei Äquivalenten Fluorborazin.

**Gleichung 45**

Das zentrale Si–N-Ringgerüst der Verbindungen **33** und **34** kontrahiert zum viergliedrigen Aminodimethylsilylcyclodisilazan bzw. zum symmetrisch substituierten Bis(aminodimethylsilyl)cyclodisilazan. Die Kristallstrukturen von Verbindung **33** und **34** bestätigen die NMR-spektroskopischen Resultate (vgl. Abbildung 14 und 16).

**Abbildung 14: Kristallstruktur von Verbindung 33**

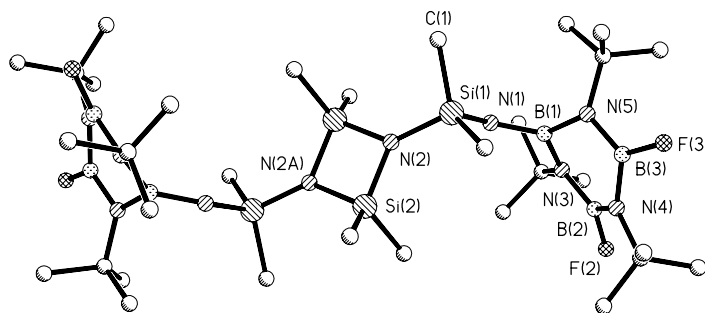
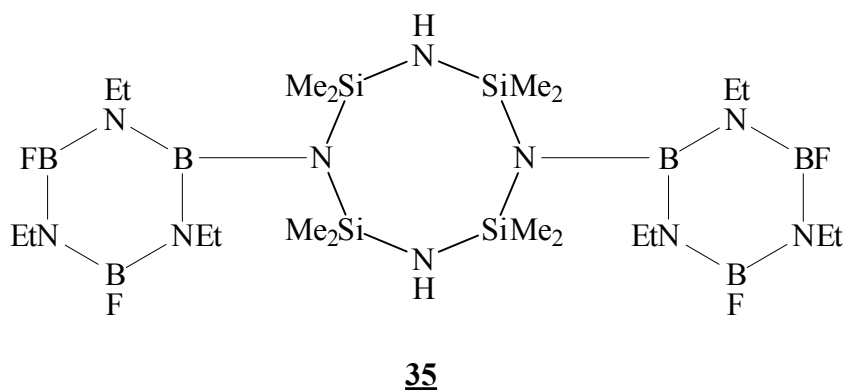


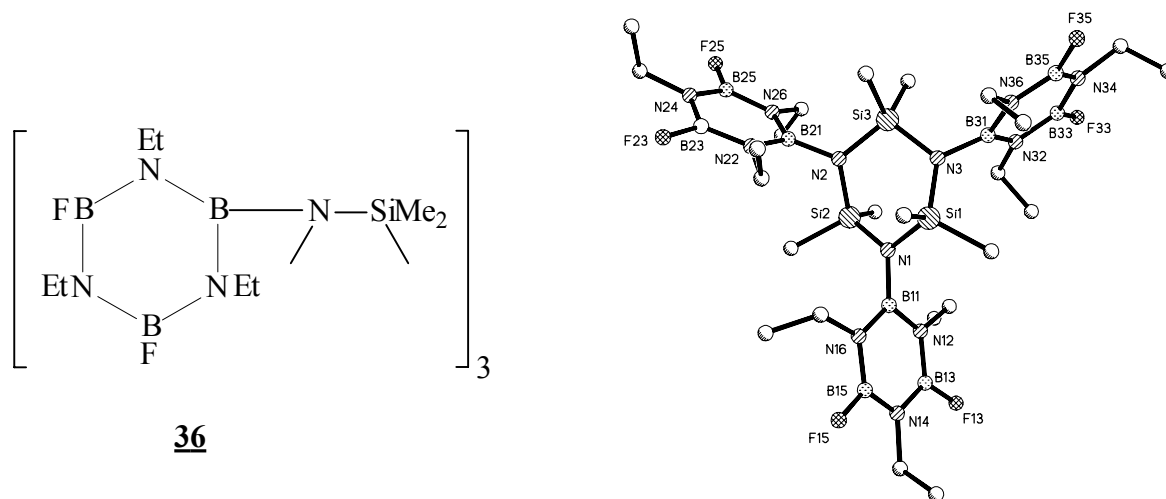
Abbildung 16: Kristallstruktur von Verbindung 34

Bei analoger Umsetzung des N-ethylsubstituierten Borazins mit dilithiertem OMCTS bleibt das achtgliedrige Ringgerüst erhalten (Verbindung 35).



Schema 18

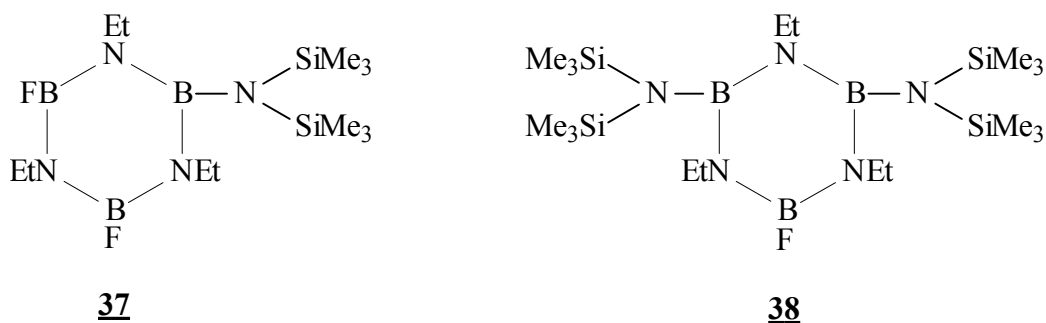
Eine weitere Erhöhung des Boranteils der gekoppelten Ringsysteme wurde durch Substitution der drei NH-Funktionen des HMCTS durch Borazine erreicht. Die Kristallstruktur von Verbindung 36 ist in Abbildung 18 wiedergegeben.



Schema 19

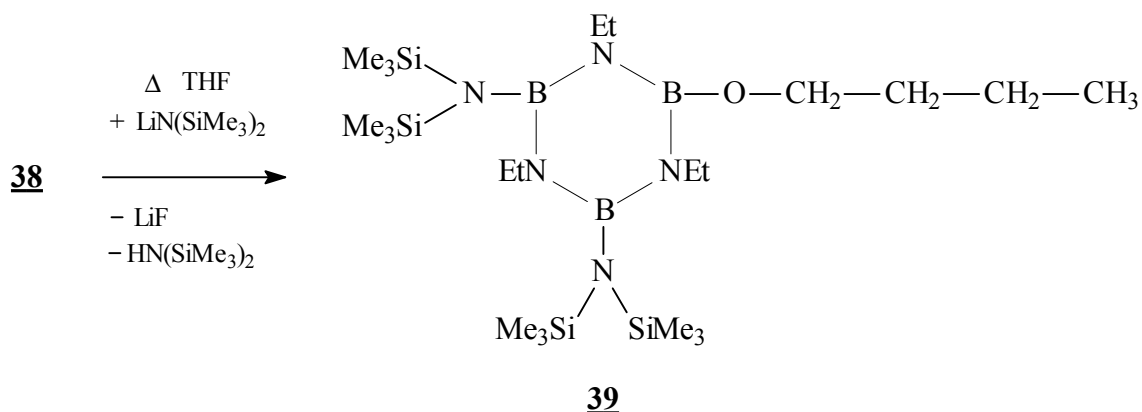
Abbildung 18: Kristallstruktur von Verbindung 36

Die Fluorborazine konnten ebenfalls mit acyclischen Silazanen in Reaktion gebracht werden. Durch Umsetzung mit lithiiertem Hexamethyldisilazan entsteht unter Lithiumfluoridabspaltung das monosubstituierte Fluorborazin **37**, welches mit einem weiteren Äquivalent lithiiertem Disilazan zum Disubstitutionsprodukt **38** reagiert.



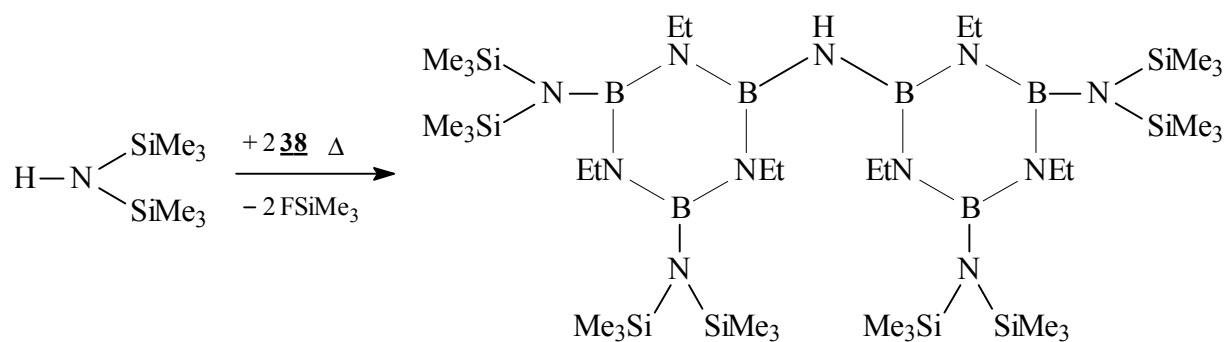
Schema 20

Der Versuch, die dritte Fluorfunktion mit Hexamethyldisilazan zu substituieren, gelingt nicht, sondern liefert in geringer Ausbeute Verbindung **39** (vgl. Gleichung 46). Die Bildung dieser Verbindung kann durch Spaltung eines THF-Moleküls, Abstraktion eines Protons aus dem Lösungsmittel und anschließende Lithiumfluoridabspaltung erklärt werden.

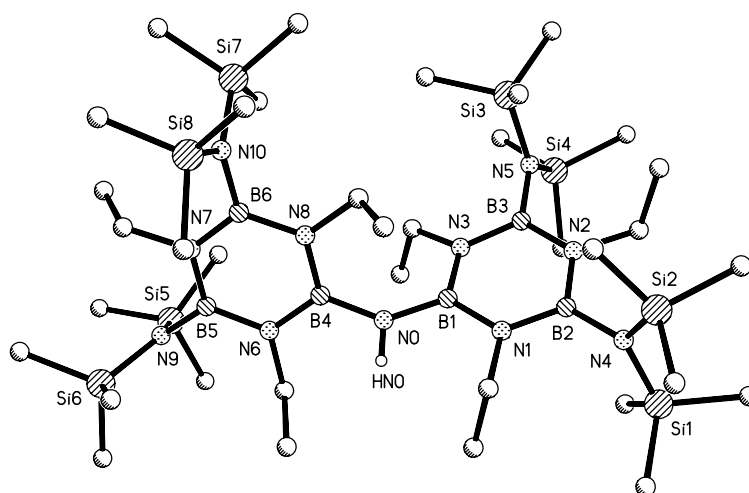


Gleichung 46

Die Darstellung eines weiteren halogenfreien Precursormoleküls gelang durch NH-Verbrückung von zwei disubstituierten Borazinen **38** in der Umsetzung mit Hexamethyldisilazan unter zweifacher Fluortrimethylsilanabspaltung. Abbildung 20 zeigt die Struktur von Verbindung **40** im Kristall.

**40**

Gleichung 47

Abbildung 20: Kristallstruktur von Verbindung **40**

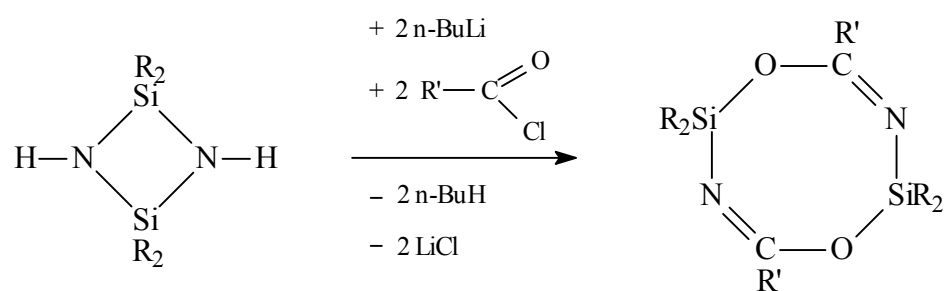
5 Ausblick

Thermogravimetrische Untersuchungen der fluorfreien Verbindungen **32** und **40** in strömendem Argon ergaben, daß die silylsubstituierten Borazine wider Erwarten bei Temperaturen oberhalb 800 °C vollständig verdampfen. Die Verbindungen müssen daher im geschlossenen System pyrolysiert werden.

Unter Verwendung verschiedener Pyrolysegase (Ar oder NH₃) sollen die erhaltenen gekoppelten B–N- und Si–N-Ringsysteme entweder bei niedrigeren Temperaturen polymerisiert werden oder bei höheren Temperaturen durch Festphasenpyrolyse in einem Schritt in keramische Pulver umgewandelt werden. Innerhalb des DFG-Projektes „Synthese und Hochtemperaturstabilität amorpher Keramiken im System Si–B–C–N aus polymeren Vorstufen und deren Anwendung für die Kohlenstofffaserbeschichtung über Fluid-Coating-Verfahren“ soll die thermische Stabilität der erhaltenen Polymere bzw. Pyrolysate in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Riedel, Dr. Kleebe und Prof. Dr. Gadow in Hinblick auf Zersetzung und Kristallisation untersucht werden. Zudem sollen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gadow entschlichtete Kohlenstoffasern mit den Polymeren beschichtet werden.

Bei der Pyrolyse NH-funktioneller Si–N-Ringsysteme mit siliciumgebundenem Wasserstoff wird molekularer Wasserstoff abgespalten [46, 71]. Aufgrund des daraus resultierenden geringen Masseverlustes stellen die Ringverbindungen **15** - **17** vielversprechende Ausgangssubstanzen zur Kopplung mit Fluorborazinen und anschließenden Keramikherstellung dar.

Durch Dilithierung viergliedriger NH-funktioneller Cyclosilazane und anschließende Umsetzung mit Säurechloriden sollte eine Ringexpansion analog Verbindung **25** gelingen (vgl. Schema 9). Da bei Cyclodisilazanen keine Kontraktionsreaktionen möglich sind und der Ringstickstoff daher in keinem Fall exocyclisch vorliegt, sollte ein NH-Austausch durch Sauerstoff ausgeschlossen sein (vgl. Gleichungen 21-23).

**Schema 9**

Der Reaktionsmechanismus, der zum NH-Austausch durch Sauerstoff und zur Bildung der Verbindungen 22 – 25 führt, bedarf weiterführender Untersuchungen.

6 Präparativer Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Reaktionen und Darstellungen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoff- bzw. Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Die Ausgangsverbindungen werden, soweit sie nicht im Handel erhältlich sind, nach den im Labor bekannten Vorschriften dargestellt.

Verwendetes n-Butyllithium wird als 15%ige bzw. 23%ige Lösung in n-Hexan eingesetzt, tert.-Butyllithium als 15%ige Lösung in n-Pentan.

Die verwendeten Lösungsmittel werden nach den im Labor üblichen Methoden getrocknet [84] und soweit möglich über Natriumdraht, ansonsten über Molekularsieb aufbewahrt.

Der Reaktionsfortschritt wird ^1H - bzw. ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reinheit der isolierten Substanzen wird kernresonanzspektroskopisch und nach Möglichkeit gaschromatographisch überprüft.

6.2 Arbeitsvorschriften für die Verbindungen 1–40

Verbindung 1

0.1 mol Di-tert.-butylmethylsilylamin werden in 100 ml Petrolether gelöst, mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium versetzt und anschließend 2 h zur Vervollständigung der Butanabspaltung unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Suspension wird bei 0 °C langsam zu einer Lösung von 0.1 mol Trichlorsilan in 50 ml Petrolether getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom entstandenen Lithiumchlorid abgetrennt. Verbindung 1 wird durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (0.01 mbar) rein erhalten.

Verbindung 2 und 3

0.1 mol Di-tert.-butylmethylsilylamin werden in 100 ml Petrolether mit 0.1 mol n-Butyllithium metalliert und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird das gelöste Lithiumamid bei 0 °C zu einer Lösung von 0.1 mol Di-tert.-butylmethylsilylaminodichlorsilan (**2**) bzw. tert.-Butyldimethylsilylaminotrichlorsilan (**3**) in 80 ml Petrolether getropft, und das Reaktionsgemisch nochmals 1 h unter Rückfluß erhitzt. Um das entstandene Lithiumchlorid abzutrennen, wird das Reaktionsprodukt in eine Kühlfalle einkondensiert und destillativ im Vakuum (0.01 mbar) gereinigt.

Verbindung 4 und 5

0.1 mol Di-tert.-butylsilylamin werden in 100 ml Petrolether gelöst, mit 0.1 mol n-Butyllithium versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird das Lithiumsalz bei Raumtemperatur (**4**) bzw. 0 °C (**5**) zu einer Lösung von Tetrachlorsilan in 50 ml Petrolether getropft und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom entstandenen Lithiumchlorid abgetrennt und anschließend durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung 6

Zu 0.04 mol Di-tert.-butylmethylsilylaminodichlorsilan **1** in 50 ml Petrolether werden bei -70 °C langsam 0.04 mol n-Butyllithium getropft. Das Gemisch wird innerhalb von 10 h unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt, um eine vollständige Butanabspaltung zu erreichen. Das Reaktionsgemisch wird durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom entstandenen Lithiumchlorid abgetrennt. Verbindung **6** wird durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung 7 und 8

0.03 mol Bis(di-tert.-butylmethylsilylamino)chlorsilan **2** bzw. Di-tert.-butylmethylsilylamino-(tert.-butyldimethylsilylamino)dichlorsilan **3** in 50 ml Petrolether werden mit 0.03 mol tert.-Butyllithium analog Verbindung **6** monolithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung werden 5 ml THF zum Reaktionsgemisch getropft und nochmals kurz zum Sieden erhitzt.

Nach Abtrennung des Lithiumchlorids durch Einkondensieren des Rohprodukts in eine Kühlfalle können Verbindung 7 und 8 durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten werden.

Verbindung 9

0.1 mol Di-tert.-butylsilylamin werden analog Verbindung 4 monolithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung wird das monolithiierte Amin bei 0 °C zu einer Lösung von 0.05 mol Dichlordimethylsilan in 50 ml Petrolether getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Abtrennung des Lithiumchlorids wird das Reaktionsprodukt in eine Kühlfalle einkondensiert. Das Bis(di-tert.-butylmethylsilylamino)dimethylsilan wird als Hauptprodukt der Reaktion unter vermindertem Druck (0.01 mbar) abdestilliert [72]. Verbindung 9 wird durch Umkristallisieren des Destillationsrückstandes in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung 10

Zu 0.1 mol Di-tert.-butylmethylsilylaminotrichlorsilan in 100 ml n-Hexan und 5 ml THF werden bei -70 °C langsam 0.1 mol n-Butyllithium getropft. Das Gemisch wird innerhalb von 10 h unter Rühren im Kältebad auf Raumtemperatur gebracht und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom entstandenen Lithiumchlorid getrennt. Verbindung 10 wird durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung 11 und 12

0.02 mol 1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,2,4,4-tetrachlorcyclodisilazan werden in 80 ml Diethylether gelöst und mit 0.04 mol Triethylamin versetzt. Anschließend werden 0.04 mol Wasser langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch wird ½ Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Triethylaminhydrochlorid wird durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt. Die Verbindungen 11 und 12 werden durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung 13 – 17

4.5 mol (13, 14) bzw. 0.9 mol (15 – 17) Ammoniak werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ einkondensiert. Anschließend werden 400 ml bzw. 100 ml Petrolether hinzugegeben und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 1.5 mol Dichlormethylvinylsilan (13, 14) bzw. 0.3 mol tert.-Butyldichlorsilan (15 – 17) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 6 h unter Rühren im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Ammoniumchlorid wird durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt. Durch Destillation unter vermindertem Druck und anschließendes Umkristallisieren in n-Hexan (17) werden die Verbindungen 13 – 17 rein erhalten.

Verbindung 18 – 20

0.1 mol des Cyclotrisilazans 13 werden in 150 ml Petrolether gelöst, mit äquimolarer Menge n-Butyllithium versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird das Gemisch bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.1 mol Difluordimethylsilan versetzt, 1 h bei dieser Temperatur gerührt, innerhalb von 4 h im Kältebad auf Raumtemperatur gebracht und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. Die Verbindungen 18 – 20 werden durch fraktionierte Destillation im Vakuum (0.01 mbar) rein erhalten.

Verbindung 21

0.1 mol HMCTS werden in 150 ml Petrolether gelöst, mit der bimolaren Menge n-Butyllithium versetzt und bis zur vollständigen Butanabspaltung unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 0.2 mol tert.-Butylfluormethylsilan und 10 ml THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird im Autoklaven auf $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 5 h gerührt. Das entstandene Lithiumfluorid wird durch Einkondensieren in eine Kühlfalle abgetrennt und das Rohprodukt wird destillativ unter vermindertem Druck (0.01 mbar) gereinigt.

Verbindung 22, 23 und 25

0.05 mol OMCTS (22, 23) bzw. HMCTS (25) werden in 100 ml Petrolether gelöst, mit 0.1 mol n-Butyllithium versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Suspension wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 0.1 mol Pivalylsäurechlorid (22, 23) bzw. Benzoylchlorid (25) in 50 ml

Petrolether getropft und innerhalb von 2 h unter Rühren im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden 5 ml THF zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids durch Einkondensieren in eine Kühlfalle wird das Rohprodukt destillativ unter vermindertem Druck (0.01 mbar) und durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung **24**

0.03 mol 1-Trimethylsilyl-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan werden analog Verbindung **26** monolithiiert. Die Suspension wird bei 0 °C zu einer Lösung von 0.03 mol Pivalylsäurechlorid in 50 ml Petrolether getropft. Anschließend werden 10 ml THF zum Reaktionsgemisch gegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Einkondensieren in eine Kühlfalle wird das Rohprodukt vom Lithiumchlorid abgetrennt. Verbindung **24** wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum (0.01 mbar) rein erhalten.

Verbindung **26** und **27**

0.1 mol HMCTS werden in 150 ml Petrolether gelöst, mit äquimolarer Menge n-Butyllithium versetzt und bis zur vollständigen Butanabspaltung unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Suspension wird bei 0 °C zu einer Lösung von 0.1 mol des entsprechenden 1,3,5-Trifluorborazins in 80 ml Petrolether getropft. Anschließend wird das Gemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt und durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom Lithiumfluorid abgetrennt. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck (0.01 mbar) destillativ gereinigt und Verbindung **26** und **27** werden durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung **28**

0.1 mol OMCTS werden analog Verbindung **26** monolithiiert. Das Lithiumsalz wird zu 0.1 mol 2,4,6-Triethyl-1,3,5-trifluorborazin in 50 ml Petrolether getropft. Das Reaktionsgemisch wird mit 5 ml THF versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird weitgehend abdestilliert und die Mischung anschließend weitere 2 h erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch Einkondensieren in eine Kühlfalle vom entstandenen Lithiumfluorid abgetrennt und durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (0.01 mbar) gereinigt.

Verbindung 29

0.01 mol der Verbindung 26 werden in 30 ml Petrolether gelöst und mit 0.02 mol n-Butyllithium versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend zur Abtrennung des Lithiumfluorids in eine Kühlfalle einkondensiert. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck (0.01 mbar) destillativ gereinigt.

Verbindung 30 und 31

0.03 mol HMCTS werden analog Verbindung 26 monolithiiert. Die erkaltete Suspension wird zu 0.03 mol der Verbindung 26 bzw. 27 in 50 ml Petrolether getropft. 2/3 des Lösungsmittels werden abdestilliert, anschließend wird das Reaktionsgemisch weitere 2 h (30) bzw. 6 h (31) unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung des Lithiumfluorids durch Einkondensieren des Rohproduktes in eine Kühlfalle erhält man Verbindung 30 und 31 durch Umkristallisieren in n-Hexan rein.

Verbindung 32

0.01 mol HMCTS werden analog Verbindung 26 monolithiiert. Das Lithiumsalz wird mit 0.01 mol der Verbindung 30 versetzt, anschließend wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und das Reaktionsgemisch 1 h bei 120 °C erhitzt. Das Rohprodukt wird vom Lithiumfluorid durch Einkondensieren in eine Kühlfalle abgetrennt, Verbindung 32 wird durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung 33 – 35

0.03 mol HMCTS (33) bzw. OMCTS (34, 35) werden in 50 ml Petrolether gelöst und mit 0.06 mol n-Butyllithium versetzt. Die Lösung wird 2 h bis zur vollständigen Butanabspaltung unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 0.06 mol des entsprechenden 1,3,5-Trifluorborazins versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und das Reaktionsgemisch 2 h bei 130 – 160 °C erhitzt. Das Rohprodukt wird vom Lithiumfluorid durch Einkondensieren in eine Kühlfalle abgetrennt und durch Umkristallisieren in n-Hexan gereinigt.

Verbindung 36

0.3 mol HMCTS in 80 ml Petrolether werden mit 0.09 mol n-Butyllithium versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird die erkaltete Suspension zu 0.9 mol 2,4,6-Triethyl-1,3,5-trifluorborazin in 50 ml Petrolether getropft. Das Lösungsmittel wird vollständig abdestilliert und das Reaktionsgemisch 2 h bei 110 °C erhitzt. Durch Einkondensieren in eine Kühlfalle wird das entstandene Lithiumfluorid vom Reaktionsgemisch abgetrennt. Verbindung **36** wird durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung 37

0.1 mol Hexamethyldisilazan in 80 ml Petrolether werden mit 0.1 mol n-Butyllithium versetzt und zur vollständigen Butanabspaltung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lithiumsalz wird zu einer Lösung von 0.1 mol 2,4,6-Triethyl-1,3,5-trifluorborazin in 100 ml Petrolether getropft und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Umkondensieren in eine Kühlfalle wird das Reaktionsgemisch vom Lithiumfluorid abgetrennt. Das Rohprodukt wird destillativ unter vermindertem Druck (0.01 mbar) gereinigt.

Verbindung 38

0.08 mol Hexamethyldisilazan werden analog Verbindung **37** lithiiert. Die Lösung wird zu 0.08 mol der Verbindung **37** in 50 ml Petrolether getropft. Das Lösungsmittel wird vollständig abdestilliert und das Reaktionsgemisch 1 h erhitzt. Das Rohprodukt wird vom entstandenen Lithiumfluorid durch Umkondensieren in eine Kühlfalle abgetrennt. Verbindung **38** wird durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung 39

0.02 mol Hexamethyldisilazan werden analog Verbindung **37** lithiiert. Zu der Lösung werden 0.04 mol der Verbindung **38** getropft. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, zum Reaktionsgemisch werden 10 ml THF getropft und 1 h bei 150 °C erhitzt. Durch Umkondensieren in eine Kühlfalle wird das Rohprodukt vom entstandenen Lithiumfluorid abgetrennt. Verbindung **39** wird durch Umkristallisieren in n-Hexan rein erhalten.

Verbindung 40

Zu 0.02 mol Hexamethyldisilazan in 50 ml Petrolether werden 0.04 mol der Verbindung **38** getropft. Das Lösungsmittel wird vollständig abdestilliert, zum Reaktionsgemisch werden 10 ml THF getropft, anschließend wird 2 h bei 160 °C erhitzt. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck und anschließendes Umkristallisieren in n-Hexan gereinigt.

6.3 Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Die verwendeten Lösungsmittel werden abdestilliert oder in Kühlfallen einkondensiert aufgefangen. Falls keine Möglichkeit zur Wiederverwendung besteht, werden sie nach halogenierten und nicht halogenierten Lösungsmittelabfällen getrennt und in den bereitgestellten Behältern gesammelt.

Zum Trocknen von Lösungsmitteln verwendeter Natriumdraht wird mit Ethanol zersetzt und dem alkalischen Ethanol-Reinigungsbad zugeführt. Andere Trockenmittelreste wie KOH und P_4O_{10} werden durch vollständige Hydrolyse in Basen- bzw. Säureabfälle überführt.

Aceton aus Kühlbädern und aus der Reinigung von Glasgeräten wird destillativ zurückgewonnen.

Die zum Reinigen von Glasgeräten verwendete Kaliummethanolat-Lösung wird in den dafür vorgesehenen Behältern an die Zentrale Sammelstelle gegeben.

Säurebäder werden mit Na_2CO_3 neutralisiert und dem kommunalen Abwassernetz zugeführt.

Alle in die bereitgestellten Behälter gegebenen Abfälle werden deklariert und in die ausliegenden Listen eingetragen.

7 Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen

7.1 Namen, Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten, ausgewählte IR-Schwingungsbanden sowie Massen- und Kernresonanzspektren

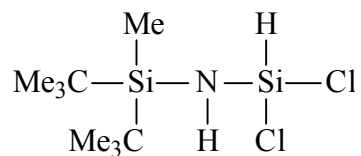
Die Schmelzpunkte kristalliner Verbindungen wurden in einer Apparatur nach Tottoli in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

Für die Anfertigung der IR-Spektren stand ein Bio-Rad FTS 7-Spektrometer zur Verfügung. Die Verbindungen 7, 22, 23, 24 und 25 wurden als KBr-Pressling vermessen. Die Angabe der IR-Schwingungen beschränkt sich auf ausgewählte charakteristische Banden. Die Meßwerte sind in reziproker Wellenlänge [cm^{-1}] angegeben.

Die Molmassenbestimmungen wurden massenspektroskopisch mit einem Varian CH5-Gerät, einem Finnigan MAT 8200- oder einem Finnigan MAT 95-Gerät bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV durchgeführt. Die Verbindungen wurden mit Hilfe der Elektronenstoßionisation (EI) charakterisiert. Es werden neben dem Molpeak, falls die EI-Messungen einen solchen liefern, weitere charakteristische Fragmentpeaks in m/z angegeben. Ihre relativen Intensitäten werden bezogen auf den Basispeak (100%) in Klammern angegeben. Es wird der stärkste zu einer Isotopenverteilung gehörende Peak mitgeteilt.

Alle dargestellten Verbindungen wurden kernresonanzspektroskopisch untersucht. Die Messungen der ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -Kerne sind an einem Bruker AM 250- bzw. einem MSL 400-Kernresonanzspektrometer bei Raumtemperatur durchgeführt worden (Standard: TMS (intern), MeNO_2 (extern)). Die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Messungen erfolgten an einem Bruker WP 80 SY- bzw. einem Bruker MSL 400-Kernresonanzspektrometer (externer Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bzw. C_6F_6).

Auf den folgenden Seiten werden die Chemischen Verschiebungen δ in [ppm] und die Kopplungskonstanten J [Hz] der gemessenen Kernresonanzspektren tabellarisch aufgeführt. Zur Beschreibung der Multiplizitäten werden folgende Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept (Septett), m (Multipllett), br (breites Signal).

Di-tert.-butylmethylsilylaminodichlorsilan 1

Summenformel:	C ₉ H ₂₃ NCl ₂ Si ₂
Molmasse:	272.36 g/mol
Ausbeute:	65 %
Siedepunkt:	36 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 214 (35) [M-C(CH₃)₃]⁺, 186 (30) [M-SiC(CH₃)₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

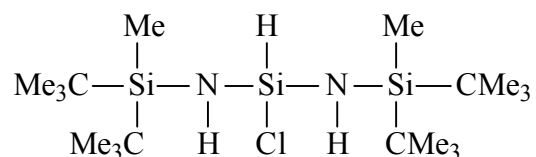
δ [ppm] =	0.17	SiCH ₃	s		3 H
	0.98	SiC(CH ₃) ₃	s		18 H
	1.38	NH	br s		1 H
	5.59	SiH	d	³ J _{HH} = 5.3 Hz	1 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 7.85	CH ₃	s
	19.99	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	27.68	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 20.82	SiH	d	¹ J _{SiH} = 319.7 Hz
	12.26	SiCH ₃	s	

Bis(di-tert.-butylmethylsilylamino)chlorsilan 2**Summenformel:** C₁₈H₄₅N₂ClSi₃**Molmasse:** 409.28 g/mol**Ausbeute:** 75 %**Siedepunkt:** 95 °C / 0.01 mbar**MS:**(EI) m/z (%) = 393(5) [M-CH₃]⁺, 351 (100) [M-C(CH₃)₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

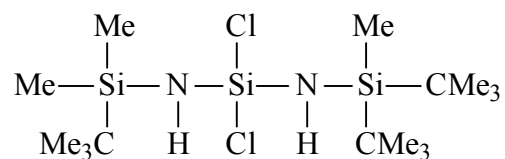
δ [ppm] =	0.12	SiCH ₃	s		6 H
	0.85	NH	br s		2 H
	0.96	SiC(CH ₃) ₃	s		18 H
	0.97	SiC(CH ₃) ₃	s		18 H
	5.16	SiH	t	³ J _{HH} = 4.05 Hz	1 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 7.70	CH ₃	s
	20.08	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	20.09	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	27.88	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	27.92	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 27.16	SiH	dt	¹ J _{SiH} = 278.1 Hz
				² J _{SiH} = 5.3 Hz
	9.88	SiCH ₃	s	

tert.-Butyldimethylsilylamino(di-tert.-butylmethylsilylamino)dichlorsilan 3**Summenformel:** C₁₅H₃₈N₂Cl₂Si₃**Molmasse:** 401.64 g/mol**Ausbeute:** 78 %**Siedepunkt:** 87 °C / 0.01 mbar**MS:**(EI) m/z (%) = 385 (5) [M-CH₃]⁺, 343 (100) [M-C(CH₃)₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

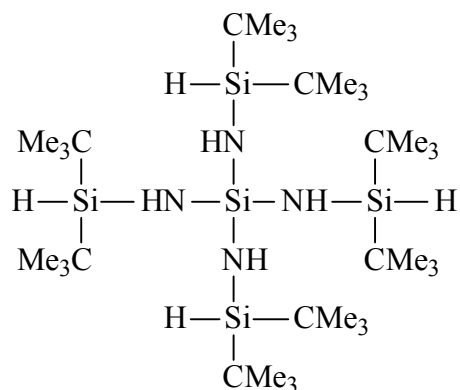
δ [ppm] =	0.16	Si(CH ₃) ₂	s	6 H
	0.20	SiCH ₃	s	3 H
	0.89	SiC(CH ₃) ₃	s	9 H
	0.98	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s	18 H
	1.22	NH	br s	2 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 7.75	SiCH ₃	s
	- 3.28	Si(CH ₃) ₂	s
	17.67	SiC(CH ₃) ₃	s
	20.20	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s
	25.87	SiC(CH ₃) ₃	s
	27.87	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 28.83	SiCl	s
	10.37	SiCH ₃	s
	10.83	SiCH ₃	s

Tetrakis(di-tert.-butylsilylamino)silan 4**Summenformel:** C₃₂H₈₀N₄Si₅**Molmasse:** 661.44 g/mol**Ausbeute:** 68 %**Festpunkt:** 152 °C**MS:**(EI) m/z (%) = 603 (70) [M-C(CH₃)₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.48	NH	d	³ J _{HH} = 7.5 Hz	4 H
	0.99	SiC(CH ₃) ₃	s		72 H
	4.00	SiH	d	³ J _{HH} = 7.5 Hz	4 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

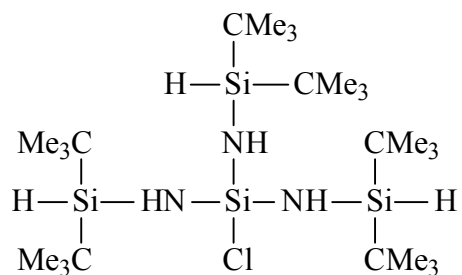
δ [ppm] =	20.04	SiC(CH ₃) ₃	s
	28.07	SiC(CH ₃) ₃	s

¹⁵N-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 358.01	NH	dd	¹ J _{NH} = 65.0 Hz
				² J _{NH} = 5.0 Hz

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3):

δ [ppm] =	- 40.98	SiNH	s	
	5.19	SiH	d	$^1J_{\text{SiH}} = 190.6 \text{ Hz}$

Tris(di-tert.-butylsilylamino)chlorsilan 5**Summenformel:** C₂₄H₆₀N₃ClSi₄**Molmasse:** 538.55 g/mol**Ausbeute:** 48 %**Festpunkt:** 81 °C**MS:**(EI) m/z (%) = 480 (100) [M-C(CH₃)₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

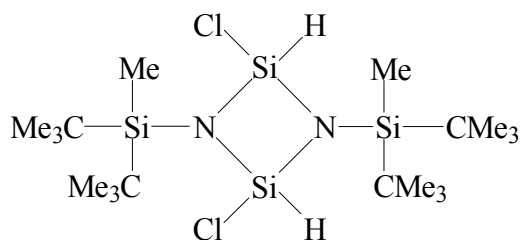
δ [ppm] =	0.86	NH	br s		3 H
	1.00	SiC(CH ₃) ₃	s		54 H
	3.93	SiH	d	³ J _{HH} = 7.8 Hz	3 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	19.76	Si <u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	27.92	SiC(<u>CH</u>) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 31.57	SiCl	s	
	5.65	SiH	d	¹ J _{SiH} = 193.1 Hz

1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,4-dichlor-2,4-dihydridocyclodisilazan 6a**Summenformel:** C₁₈H₄₄N₂Cl₂Si₄**Molmasse:** 471.81 g/mol**Ausbeute:** 50 %**MS:**(EI) m/z (%) = 471 (52) [M]⁺, 413 (53) [M-C(CH₃)₃-H]⁺, 329 (88) [M-Si(C(CH₃)₃)₂]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

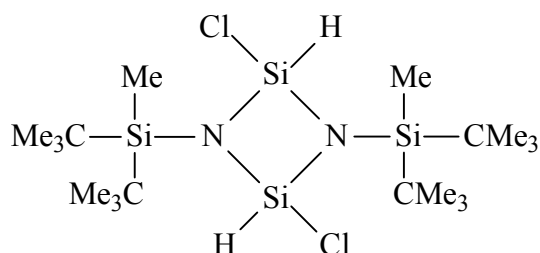
δ [ppm] =	0.13	SiCH ₃	s	6 H
	1.01	SiC(CH ₃) ₃	s	36 H
	5.99	SiH	s	2 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 6.13	SiCH ₃	s
	20.40	SiC(CH ₃) ₃	s
	20.47	SiC(CH ₃) ₃	s
	28.09	SiC(CH ₃) ₃	s
	28.22	SiC(CH ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 25.90	SiH	dd	¹ J _{SiH} = 311.0 Hz
				³ J _{SiH} = 4.7 Hz
	8.85	SiCH ₃	s	

1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,4-dichlor-2,4-dihydridocyclodisilazan 6b**Summenformel:** C₁₈H₄₄N₂Cl₂Si₄**Molmasse:** 471.81 g/mol**Ausbeute:** 25 %**MS:**(EI) m/z (%) = 471 (52) [M]⁺, 413 (53) [M-C(CH₃)₃-H]⁺, 329 (88) [M-Si(C(CH₃)₃)₂]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.12	SiCH ₃	s	6 H
	1.01	SiC(CH ₃) ₃	s	36 H
	5.88	SiH	s	2 H

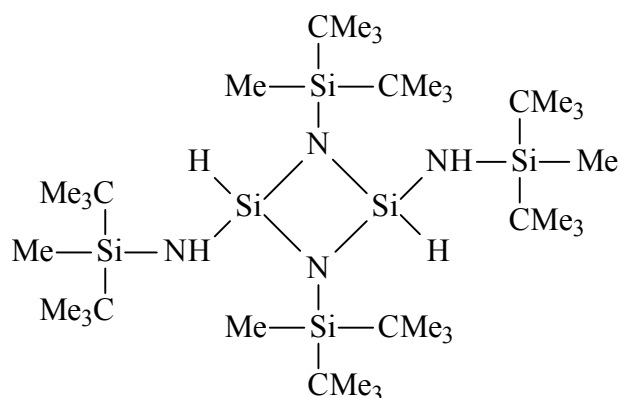
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 6.61	SiCH ₃	s
	20.61	SiC(CH ₃) ₃	s
	28.47	SiC(CH ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 25.90	SiH	d	¹ J _{SiH} = 309.5 Hz
	8.85	SiCH ₃	s	

1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,4-bis(di-tert.-butylmethylsilylamino)-2,4-dihydrido-cyclodisilazan 7



Summenformel: C₃₆H₈₈N₄Si₆

Molmasse: 745.63 g/mol

Ausbeute: 45 %

Festpunkt: 286 °C

IR:

$$\nu = 2167.89 \text{ cm}^{-1} (\text{SiH})$$

MS:

$$(\text{EI}) \text{ m/z } (\%) = 687 (20) [\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$$

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.15	SiCH ₃	s	6 H
	0.19	SiCH ₃	s	6 H
	0.59	NH	br s	2 H
	1.02	SiC(CH ₃) ₃	s	72 H
	5.41	SiH	s	2 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

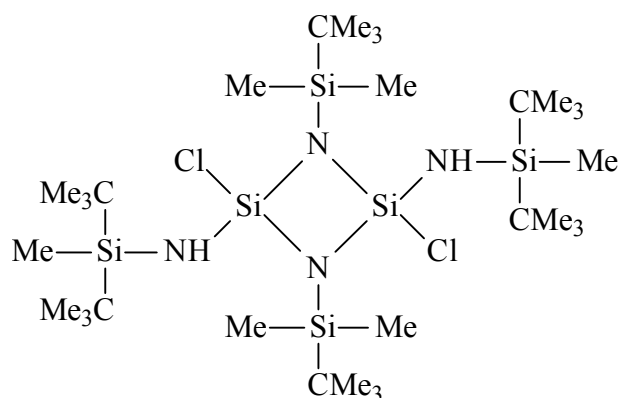
δ [ppm] =	- 3.19	SiCH ₃	s
	- 3.02	SiCH ₃	s
	20.50	SiC(CH ₃) ₃	s

20.72	Si(<u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	s
20.73	Si <u>C</u> (CH ₃) ₃	s
29.00	SiC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
29.02	Si(C(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	s
29.40	SiC(<u>C</u> H ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 35.89	SiH	d	¹ J _{SiH} = 253.9 Hz
	4.57	NSiCH ₃	s	
	10.16	NHSiCH ₃	s	

1,3-Bis(tert.-butyldimethylsilyl)-2,4-bis(di-tert.-butylmethylsilylamino)-2,4-dichlor-cyclodisilazan **8**



Summenformel: C₃₀H₇₄N₄Cl₂Si₆

Molmasse: 730.36 g/mol

Ausbeute: 48 %

Festpunkt: 176 °C

MS:

(EI) m/z (%) = 713 (2) [M-CH₃]⁺, 671 (50) [M-C(CH₃)₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.07	NSiCH ₃	s	6 H
	0.11	NSiCH ₃	s	6 H
	0.18	NHSiCH ₃	s	6 H
	0.86	NSiC(CH ₃) ₃	s	18 H
	0.92	NHSiC(CH ₃) ₃	s	18 H
	0.94	NHSiC(CH ₃) ₃	s	18 H

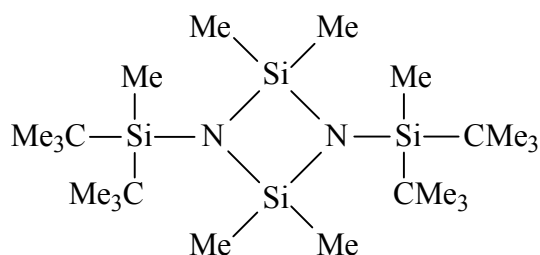
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 5.81	NHSiCH ₃	s
	- 0.99	NSiCH ₃	s
	- 0.36	NSiCH ₃	s
	18.72	NSiC(CH ₃) ₃	s
	20.66	NHSiC(CH ₃) ₃	s

20.72	NHSiC(CH ₃) ₃	s
27.58	NSiC(CH ₃) ₃	s
28.69	NHSiC(CH ₃) ₃	s
28.82	NHSiC(CH ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 42.93	SiCl	s
	2.67	NSiCH ₃	s
	10.28	NHSiCH ₃	s

1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan 9**Summenformel:** C₂₂H₅₄N₂Si₄**Molmasse:** 459.02 g/mol**Ausbeute:** 15 %**Festpunkt:** 157 °C**MS:**(EI) m/z (%) = 401 (52) [M-C(CH₃)₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.04	SiCH ₃	s	6 H
	0.43	Si(CH ₃) ₂	s	12 H
	0.98	SiC(CH ₃) ₃	s	36 H

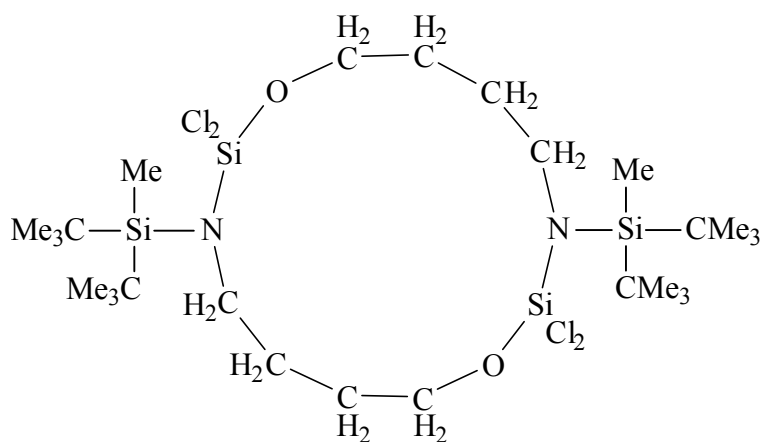
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 4.69	SiCH ₃	s
	8.04	Si(CH ₃) ₂	s
	20.66	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	28.98	C(<u>CH</u>) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.35	Si(CH ₃) ₂	s
	5.03	SiC(CH ₃) ₃	s

1,8-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,2,9,9-tetrachlor-1,8-diaza-2,9-disila-3,10-dioxacyclotetradecan 10



Summenformel: C₂₆H₅₈N₂Cl₄O₂Si₄

Molmasse: 684.91 g/mol

Ausbeute: 60 %

Festpunkt: 200 °C

MS:

(EI) m/z (%) = 682 (5) [M]⁺, 667 (75) [M-CH₃]⁺, 625 (5) [M-C(CH₃)₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.28	SiCH ₃	s		6 H
	1.01	SiC(CH ₃) ₃	s		36 H
	1.47	N-CH ₂ -CH ₂	m		4 H
	2.02	O-CH ₂ -CH ₂	m		4 H
	3.08	N-CH ₂	m		4 H
	3.89	O-CH ₂	dd	³ J _{HH} = 5.1 Hz	4 H

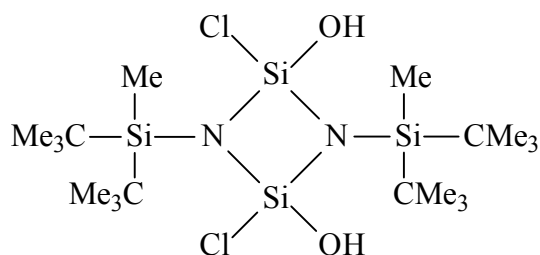
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 4.23	SiCH ₃	s
	21.95	SiC(CH ₃) ₃	s
	29.02	N-CH ₂ -CH ₂	s
	29.44	SiC(CH ₃) ₃	s

30.10	O-CH ₂ - <u>C</u> H ₂	s
47.15	N- <u>C</u> H ₂	s
62.92	O- <u>C</u> H ₂	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 39.72	SiCl ₂	s
	9.74	SiCH ₃	s

1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2,4-dichlor-2,4-dihydroxycyclodisilazan 11**Summenformel:** C₁₈H₄₄N₂Cl₂O₂Si₄**Molmasse:** 503.81 g/mol**Ausbeute:** 30 %**MS:**(EI) m/z (%) = 502 (2) [M]⁺, 445 (30) [M-C(CH₃)₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

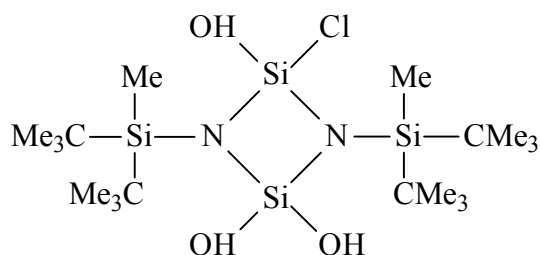
δ [ppm] =	0.17	SiCH ₃	s	6 H
	1.02	SiC(CH ₃) ₃	s	36 H
	3.45	SiOH	br s	2 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 6.10	SiCH ₃	s
	20.53	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	28.29	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 50.06	SiOH	s
	8.06	SiCH ₃	s

1,3-Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)-2-chlor-2,4,4-trihydroxycyclodisilazan 12

Summenformel: C₁₈H₄₅N₂ClO₃Si₄

Molmasse: 485.36 g/mol

Ausbeute: 60 %

MS:

(EI) m/z (%) = 427 (39) [M-C(CH₃)₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

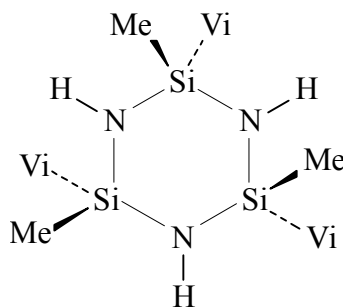
δ [ppm] =	0.13	SiCH ₃	s	6 H
	1.01	SiC(CH ₃) ₃	s	36 H
	3.45	SiOH	br s	3 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 6.10	SiCH ₃	s
	20.38	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	20.55	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	28.21	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	28.37	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 61.69	SiOH	s
	- 51.03	SiCl	s
	6.68	SiCH ₃	

2,4,6-Trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazan 13a

Summenformel:	$C_9H_{21}N_3Si_3$
Molmasse:	255.54 g/mol
Ausbeute:	17 %
Siedepunkt:	64 °C / 2 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 255 (5) $[M]^+$, 240 (100) $[M-CH_3]^+$, 228 (30) $[M-CHCH_2]^+$

 1H -NMR (CDCl₃):

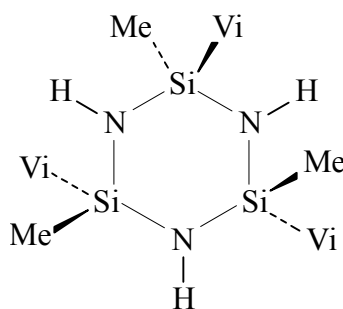
δ [ppm] =	0.17	(SiCH ₃) ₂	s	9 H
	0.60	NH	br s	3 H
	5.72-5.80	CH=CH ₂	m	3 H
	5.87-5.93	CH=CH ₂	m	3 H
	6.09-6.19	CH=CH ₂	m	3 H

 ^{13}C -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	1.78	SiCH ₃	s
	131.06	CH=CH ₂	s
	141.42	CH=CH ₂	s

 ^{29}Si -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 14.62	SiCH ₃	s
------------------	---------	-------------------	---

2,4,6-Trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazan 13b

Summenformel:	$C_9H_{21}N_3Si_3$
Molmasse:	255.54 g/mol
Ausbeute:	38 %
Siedepunkt:	64 °C / 2 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 255 (5) $[M]^+$, 240 (100) $[M-CH_3]^+$, 228 (30) $[M-CHCH_2]^+$

 1H -NMR (CDCl₃):

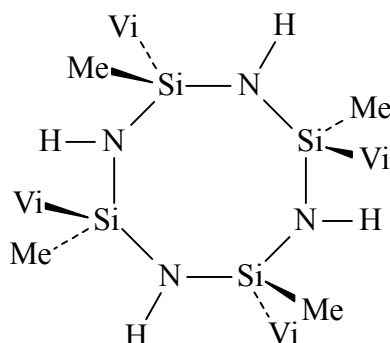
δ [ppm] =	0.18	(SiCH ₃) ₂	s	6 H
	0.20	SiCH ₃	s	3 H
	0.60	NH	br s	3 H
	5.72-5.80	<u>CH</u> =CH ₂	m	3 H
	5.87-5.93	CH= <u>CH</u> ₂	m	3 H
	6.09-6.19	CH= <u>CH</u> ₂	m	3 H

 ^{13}C -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	1.90	(SiCH ₃) ₂	s
	2.09	SiCH ₃	s
	131.18	(<u>CH</u> =CH ₂) ₂	s
	131.29	<u>CH</u> =CH ₂	s
	141.03	CH= <u>CH</u> ₂	s
	141.21	(CH= <u>CH</u> ₂) ₂	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 14.65	(SiCH ₃) ₂	s
	- 14.58	SiCH ₃	s

2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasilazan 14a

Summenformel: C₁₂H₂₈N₄Si₄
Molmasse: 340.72 g/mol
Ausbeute: 4 %
Siedepunkt: 63 °C / 0.07 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 340 (10) [M]⁺, 325 (100) [M-CH₃]⁺, 313 (60) [M-CHCH₂]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.18	SiCH ₃	s	12 H
	0.62	NH	br s	4 H
	5.68-5.77	<u>CH</u> =CH ₂	m	4 H
	5.85-5.92	CH= <u>CH</u> ₂	m	4 H
	6.09-6.18	CH=CH <u>2</u>	m	4 H

¹³C-NMR* (CDCl₃):

δ [ppm] =	1.79	SiCH ₃
	1.81	SiCH ₃
	1.82	SiCH ₃
	1.83	SiCH ₃
	130.98	<u>CH</u> =CH ₂
	131.00	<u>CH</u> =CH ₂
	131.03	<u>CH</u> =CH ₂

131.04	$\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$
131.08	$\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$
131.09	$\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$
141.08	$\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$
141.09	$\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$
141.11	$\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$
141.12	$\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$
141.14	$\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$

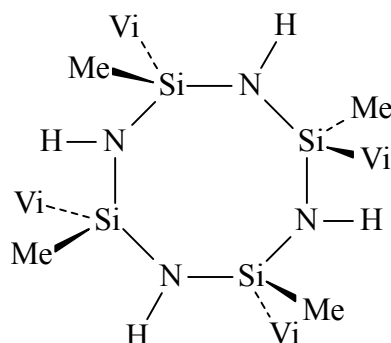
²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 17.53	SiCH ₃	s
------------------	---------	-------------------	---

¹⁵N-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 347.14	NH	d	$^1J_{\text{NH}} = 67.0$ Hz
------------------	----------	----	---	-----------------------------

* Die ¹³C-NMR-Signale können den jeweiligen Isomeren aufgrund des geringen Resonanzbereiches und überlagerter Signale nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Chemischen Verschiebungen werden daher an dieser Stelle für alle Isomere (**14a** – **14b**) aufgelistet.

2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasilazan 14b

Summenformel: C₁₂H₂₈N₄Si₄
Molmasse: 340.72 g/mol
Ausbeute: 6 %
Siedepunkt: 63 °C / 0.07 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 340 (10) [M]⁺, 325 (100) [M-CH₃]⁺, 313 (60) [M-CHCH₂]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

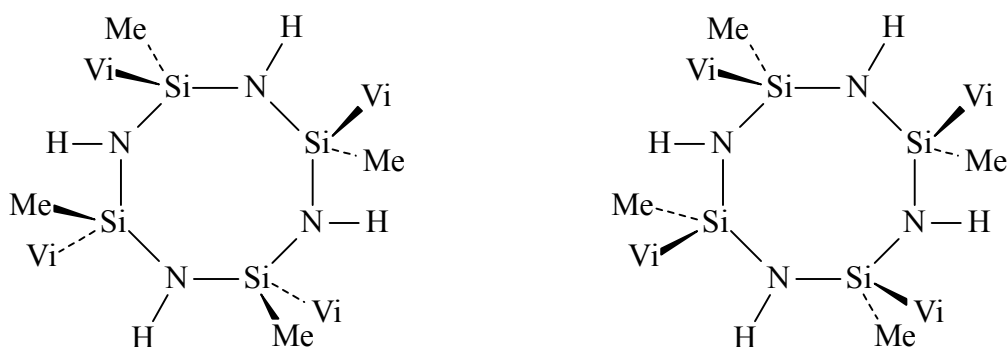
δ [ppm] =	0.16	SiCH ₃	s	3 H
	0.18	(SiCH ₃) ₂	s	6 H
	0.19	SiCH ₃	s	3 H
	0.62	NH	br s	4 H
	5.68-5.77	CH=CH ₂	m	4 H
	5.85-5.92	CH=CH ₂	m	4 H
	6.09-6.18	CH=CH ₂	m	4 H

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 17.73	SiCH ₃	s
	- 17.71	(SiCH ₃) ₂	s
	- 17.59	SiCH ₃	s

^{15}N -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 347.51	NH	d	$^1J_{\text{NH}} = 68.0$ Hz
	- 347.27	NH	d	$^1J_{\text{NH}} = 68.0$ Hz
	- 347.19	(NH) ₂	d	$^1J_{\text{NH}} = 67.0$ Hz

2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasilazan **14c** und **14d***

Summenformel: C₁₂H₂₈N₄Si₄
Molmasse: 340.72 g/mol
Ausbeute: 3 %
Siedepunkt: 63 °C / 0.07 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 340 (10) [M]⁺, 325 (100) [M-CH₃]⁺, 313 (60) [M-CHCH₂]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.19	SiCH ₃	s	12 H
	0.62	NH	br s	4 H
	5.68-5.77	CH=CH ₂	m	4 H
	5.85-5.92	CH=CH ₂	m	4 H
	6.09-6.18	CH=CH ₂	m	4 H

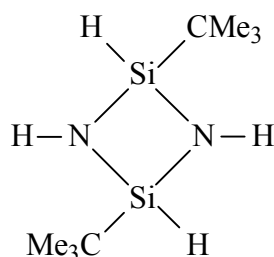
²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 17.62	SiCH ₃	s
	- 17.41	SiCH ₃	s

¹⁵N-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 347.05	NH	d	¹ J _{NH} = 68.0 Hz
	- 346.82	NH	d	¹ J _{NH} = 68.0 Hz

* Die NMR-Signale des trans-Isomers **14c** und des cis-Isomers **14d** können nicht eindeutig zugeordnet werden und sind daher an dieser Stelle nebeneinander aufgeführt.

2,4-Di-tert.-butyl-2,4-dihydridocyclodisilazan 15a

Summenformel: C₈H₂₂N₂Si₂
Molmasse: 202.45 g/mol
Ausbeute: 7 %
Siedepunkt: 31 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 202 (62) [M]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	1.03	SiC(CH ₃) ₃	s		18 H
	1.42	NH	br s		2 H
	4.82	SiH	s	¹ J _{SiH} = 245.6 Hz	2 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

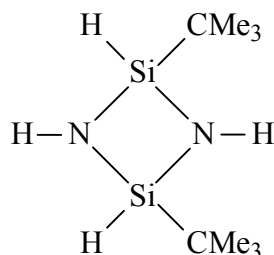
δ [ppm] =	19.92	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	24.85	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	2.14	SiH	d	¹ J _{SiH} = 245.6 Hz
-----------	------	-----	---	--

¹⁵N-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 354.16	NH	s
-----------	----------	----	---

2,4-Di-tert.-butyl-2,4-dihydridocyclodisilazan 15b

Summenformel: C₈H₂₂N₂Si₂
Molmasse: 202.45 g/mol
Ausbeute: 6 %
Siedepunkt: 31 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 202 (62) [M]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	1.03	SiC(CH ₃) ₃	s	18 H
	1.42	NH	br s	2 H
	4.80	SiH	s	2 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

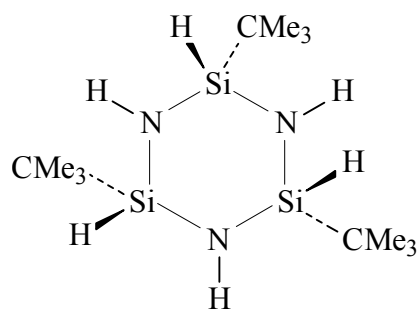
δ [ppm] =	20.02	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	24.93	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	1.49	SiH	d	¹ J _{SiH} = 244.9 Hz
-----------	------	-----	---	--

¹⁵N-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 354.22	NH	s
-----------	----------	----	---

2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4,6-trihydridocyclotrisilazan 16a

Summenformel:	$C_{12}H_{33}N_3Si_3$
Molmasse:	303.67 g/mol
Ausbeute:	8 %
Siedepunkt:	62 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 303 (8) $[M]^+$, 246 (100) $[M-C(CH_3)_3]^+$

 1H -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.36	NH	br s	3 H
	0.88	C(CH ₃) ₃	s	27 H
	4.55	SiH	s	3 H

 ^{13}C -NMR (CDCl₃):

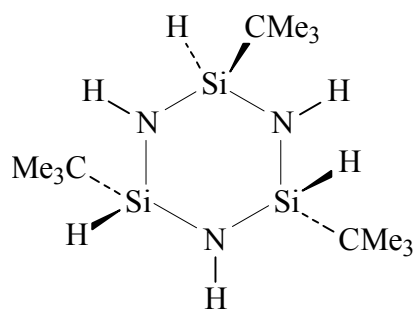
δ [ppm] =	18.36	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	24.97	C(<u>CH</u>) ₃	s

 ^{29}Si -NMR (CDCl₃):

- 9.96	SiH	d	$^1J_{SiH} = 208.4$ Hz
--------	-----	---	------------------------

 ^{15}N -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 372.62	NH	s
------------------	----------	----	---

2,4,6-Tri-tert.-butyl-2,4,6-trihydridocyclotrisilazan 16b

Summenformel: C₁₂H₃₃N₃Si₃
Molmasse: 303.67 g/mol
Ausbeute: 52 %
Siedepunkt: 62 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 303 (8) [M]⁺, 246 (100) [M-C(CH₃)₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.43	NH	br s	1 H
	0.51	(NH) ₂	br s	2 H
	0.89	(SiC(CH ₃) ₃) ₂	s	18 H
	0.90	SiC(CH ₃) ₃	s	9 H
	4.51	SiH	s	1 H
	4.53	(SiH) ₂	s	2 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

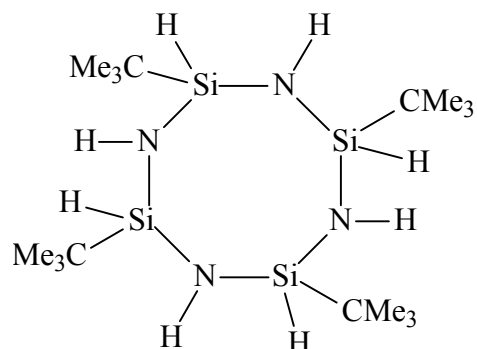
δ [ppm] =	18.61	(C(CH ₃) ₃) ₂	s
	18.88	C(CH ₃) ₃	s
	24.79	C(CH ₃) ₃	s
	24.92	(C(CH ₃) ₃) ₂	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 9.42	(SiH) ₂	d	$^1J_{\text{SiH}} = 210.0 \text{ Hz}$
	- 8.70	SiH	d	$^1J_{\text{SiH}} = 210.6 \text{ Hz}$

¹⁵N-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 371.72	(NH) ₂	s
	- 370.22	NH	s

2,4,6,8-Tetra-tert.-butyl-2,4,6,8-tetrahydridocyclotetrasilazan 17*

Summenformel: C₁₆H₄₄N₄Si₄
Molmasse: 404.89 g/mol
Ausbeute: 15 %
Siedepunkt: 97 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 404 (1) [M]⁺, 347 (92) [M-C(CH₃)₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.87-0.94	SiC(CH ₃) ₃	s	36 H
	0.64	NH	br s	4 H
	4.30-4.41	SiH		4 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

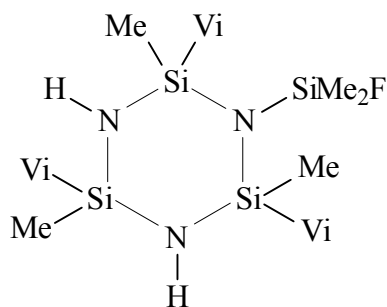
δ [ppm] =	17.73	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	17.87	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	17.89	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	18.14	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	18.19	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	25.60	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	25.80	C(C <u>C</u> H ₃) ₃	s
	25.87	C(C <u>C</u> H ₃) ₃	s

26.00	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s
26.10	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 14.45	SiC(CH ₃) ₃	s
	-12.17	SiC(CH ₃) ₃	s
	-11.73	SiC(CH ₃) ₃	s
	-11.15	SiC(CH ₃) ₃	s
	-10.98	SiC(CH ₃) ₃	s
	-10.86	SiC(CH ₃) ₃	s

* Die NMR-Signale können den jeweiligen Isomeren aufgrund des geringen Resonanzbereiches und überlagerter Signale nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Chemischen Verschiebungen werden daher an dieser Stelle für alle Isomere der Verbindung **17** aufgelistet.

1-tert.-Butyldimethylsilyl-2,4,6-trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazan 18

Summenformel:	$C_{11}H_{26}N_3FSi_4$
Molmasse:	331.69 g/mol
Ausbeute:	%
Siedepunkt:	58 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 331 (20) $[M]^+$, 316 (100) $[M-CH_3]^+$, 304 (46) $[M-CHCH_2]^+$

 1H -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.07-0.25	SiCH ₃		9 H
	0.30-0.33	Si(CH ₃) ₂		6 H
	0.78	NH	br s	2 H
	5.80-6.14	CH=CH ₂	m	9 H

 ^{13}C -NMR (CDCl₃):

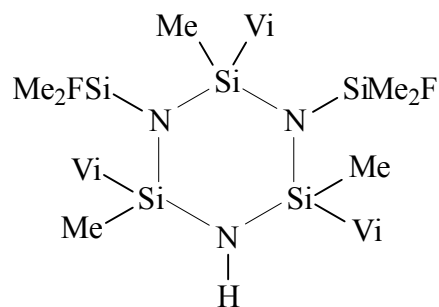
δ [ppm] =	1.4-15	(SiCH ₃) ₂
	2.5-2.8	SiCH ₃
	131.7-132.0	<u>CH</u> =CH ₂
	140.3-141.2	CH= <u>CH</u> ₂

 ^{19}F -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	32.9-33.2	SiF	sept	$^3J_{HF} = 7.0$ Hz
------------------	-----------	-----	------	---------------------

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 15.97-15.81	SiCH ₃		
	7.39	SiF	d	¹ J _{SiF} = 270.9 Hz
	7.41	SiF	d	¹ J _{SiF} = 270.9 Hz
	7.42	SiF	d	¹ J _{SiF} = 270.8 Hz

1,3-Bis(tert.-Butyldimethylsilyl)-2,4,6-trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazan 19**Summenformel:** C₁₃H₃₁N₃F₂Si₅**Molmasse:** 407.83 g/mol**Ausbeute:** 35 %**Siedepunkt:** 71 °C / 0.01 mbar**MS:**(EI) m/z (%) = 407 (26) [M]⁺, 392 (100) [M-CH₃]⁺, 280 (66) [M-CHCH₂]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.23-0.27	SiCH ₃		12 H
	0.30-0.33	Si(CH ₃) ₂		9 H
	0.86	NH	br s	1 H
	5.74-6.20	CH=CH ₂	m	9 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

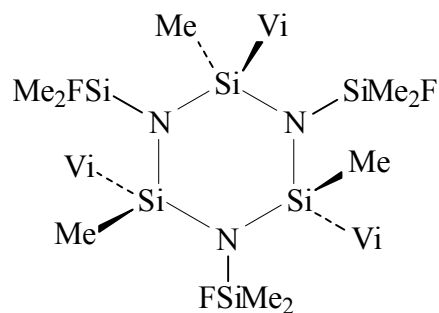
δ [ppm] =	2.7-3.0	SiCH ₃
	132.0-132.9	<u>CH</u> =CH ₂
	140.3-141.2	CH= <u>CH</u> ₂

¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	33.57-33.89	SiF
-----------	-------------	-----

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 14.34-14.17	SiCH ₃		
	8.20	SiF	d	¹ J _{SiF} = 269.9 Hz
	8.23	SiF	d	¹ J _{SiF} = 269.5 Hz
	8.30	SiF	d	¹ J _{SiF} = 269.4 Hz
	8.35	SiF	d	¹ J _{SiF} = 269.3 Hz

1,3,5-Tris(tert.-butyldimethylsilyl)-2,4,6-trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazan 20a

Summenformel:	$C_{11}H_{26}N_3FSi_4$
Molmasse:	331.69 g/mol
Ausbeute:	28 %
Siedepunkt:	95 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 331 (20) $[M]^+$, 316 (100) $[M-CH_3]^+$, 304 (46) $[M-CHCH_2]^+$

 1H -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.22-0.29	Si(CH ₃) ₂		9 H
	0.48-0.50	SiCH ₃		6 H
	0.78	NH	br s	2 H
	5.80-6.14	CH=CH ₂	m	9 H

 ^{13}C -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.29	Si(CH ₃) ₂ F	d	$^2J_{CF} = 18.6$ Hz
	3.32	Si(CH ₃) ₂ F	d	$^2J_{CF} = 17.9$ Hz
	3.33	Si(CH ₃) ₂ F	d	$^2J_{CF} = 17.4$ Hz
	3.87	SiCH ₃	t	$^4J_{CF} = 2.8$ Hz
	4.10	SiCH ₃	dd	$^4J_{CF} = 2.1$ Hz
	133.14	<u>CH</u> =CH ₂	t	$^4J_{CF} = 1.1$ Hz
	133.75	<u>CH</u> =CH ₂	t	$^4J_{CF} = 1.0$ Hz
	140.77	CH= <u>CH</u> ₂	t	$^5J_{CF} = 1.6$ Hz

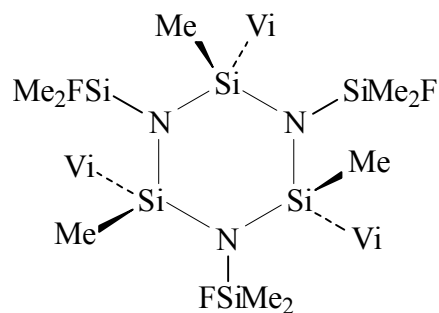
141.05	CH=CH ₂	d	⁵ J _{CF} = 1.3 Hz
141.07	CH=CH ₂	d	⁵ J _{CF} = 1.2 Hz

¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	35.41-35.62	SiF	sept	³ J _{HF} = 7.2 Hz
-----------	-------------	-----	------	---------------------------------------

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	-16.37	SiCH ₃	t	³ J _{SiF} = 4.4 Hz
	-15.92	(SiCH ₃) ₂	t	³ J _{SiF} = 4.5 Hz
	8.86	SiF	d	¹ J _{SiF} = 270.5 Hz
	8.87	SiF	d	¹ J _{SiF} = 270.5 Hz

1,3,5-Tris(tert.-butyldimethylsilyl)-2,4,6-trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazan 20b

Summenformel: C₁₁H₂₆N₃FSi₄
Molmasse: 331.69 g/mol
Ausbeute: 7 %
Siedepunkt: 58 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 331 (20) [M]⁺, 316 (100) [M-CH₃]⁺, 304 (46) [M-CHCH₂]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.22-0.29	Si(CH ₃) ₂		9 H
	0.48-0.50	SiCH ₃		6 H
	0.78	NH	br s	2 H
	5.80-6.14	CH=CH ₂	m	9 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.21	Si(CH ₃) ₂ F	d	² J _{CF} = 18.1 Hz
	3.96	SiCH ₃	t	⁴ J _{CF} = 2.8 Hz
	132.79	<u>CH</u> =CH ₂	t	⁴ J _{CF} = 1.1 Hz
	141.17	CH= <u>CH</u> ₂	t	⁵ J _{CF} = 2.0 Hz

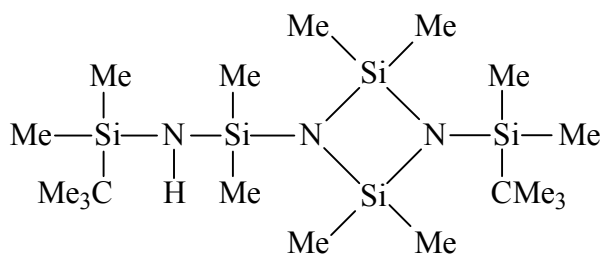
¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	35.41-35.62	SiF	sept	³ J _{HF} = 7.2 Hz
-----------	-------------	-----	------	---------------------------------------

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3):

δ [ppm] =	-16.20	SiCH_3	t	$^3J_{\text{SiF}} = 4.2 \text{ Hz}$
	9.13	SiF	d	$^1J_{\text{SiF}} = 270.3 \text{ Hz}$

1-tert.-Butyldimethylsilyl-3-(tert.-butyldimethylsilylamino)dimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan 21



Summenformel: C₁₈H₄₉N₃Si₅
Molmasse: 448.03 g/mol
Ausbeute: 75 %
Siedepunkt: 98 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 447 (1) [M]⁺, 432 (7) [M-CH₃]⁺, 390 (100) [M-C(CH₃)₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 0.03	SiCH ₃	s	6 H
	0.01	SiCH ₃	s	6 H
	0.04	SiCH ₃	s	6 H
	0.28	SiCH ₃ cycl.	s	12 H
	0.85	SiC(CH ₃) ₃	s	9 H
	0.85	SiC(CH ₃) ₃	s	9 H

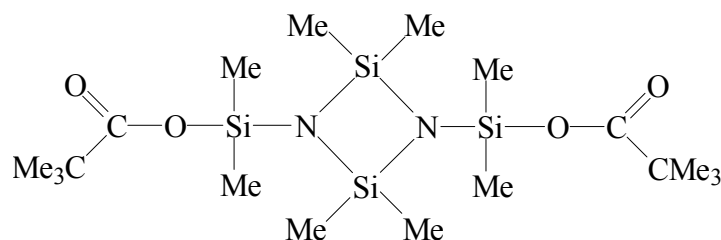
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 2.58	C(CH ₃) ₃ SiCH ₃	s
	- 2.32	C(CH ₃) ₃ SiCH ₃	s
	4.04	SiCH ₃	s
	5.85	SiCH ₃ cycl.	s
	17.84	SiC(CH ₃) ₃	s
	18.16	SiC(CH ₃) ₃	s

26.15	SiC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
26.51	SiC(<u>C</u> H ₃) ₃	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 12.07	SiCH ₃	s
	2.32	C(CH ₃) ₃ SiCH ₃	s
	3.81	SiCH ₃ cycl.	s
	6.47	C(CH ₃) ₃ SiCH ₃	s

1,3-Bis(dimethylsilylpivalylsäureester)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan 22**Summenformel:** C₁₈H₄₂N₂O₄Si₄**Molmasse:** 462.88 g/mol**Ausbeute:** 62 %**Festpunkt:** 58 °C**IR:**

$$\nu = 1716.54 \text{ cm}^{-1} (\text{C=O})$$

MS:

$$(\text{EI}) \text{ m/z } (\%) = 462 (2) [\text{M}]^+, 447 (100) [\text{M}-\text{CH}_3]^+$$

¹H-NMR (CDCl₃):

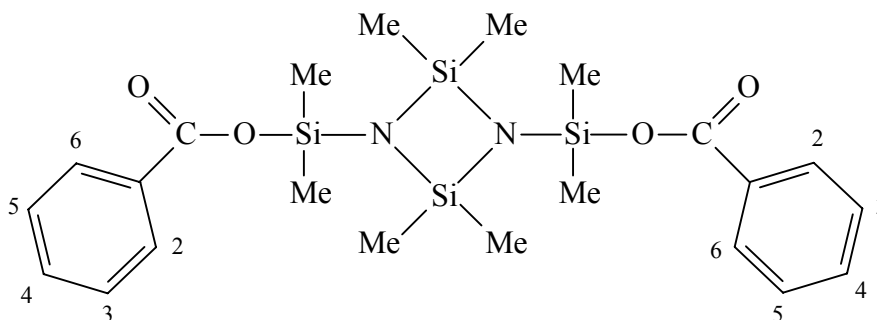
δ [ppm] =	0.20	SiCH ₃ cycl.	s	12 H
	0.30	SiCH ₃	s	12 H
	1.14	C(CH ₃) ₃	s	18 H

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.48	SiCH ₃	s
	4.95	SiCH ₃ cycl.	s
	27.08	C(CH ₃) ₃	s
	39.34	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	178.84	CO	s

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3):

δ [ppm] =	- 3.87	SiCH_3	s
	5.94	SiCH_3 cycl.	s

1,3-Bis(dimethylsilylphenylsäureester)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan 23**Summenformel:** C₂₂H₃₄N₂O₄Si₄**Molmasse:** 502.86 g/mol**Ausbeute:** 55 %**Festpunkt:** 66 °C**IR:**

$$\nu = 1681.63 \text{ cm}^{-1} (\text{C=O})$$

MS:

$$(\text{EI}) \text{ m/z } (\%) = 502 (2) [\text{M}]^+, 487 (100) [\text{M}-\text{CH}_3]^+$$

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.36	SiCH ₃	s	12 H
	0.40	SiCH ₃	s	12 H
	7.42-7.45	Phenyl-H	m	3 H
	8.02-8.05	Phenyl-H	m	2 H

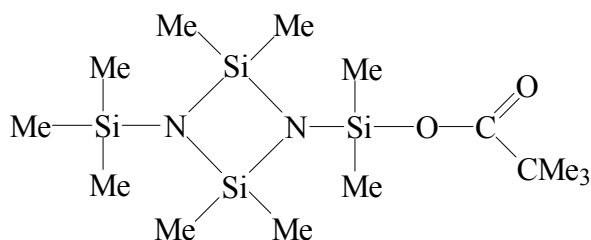
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.69	SiCH ₃	s
	5.01	SiCH ₃ cycl.	s
	128.25	Phenyl-C3/C5	s
	130.02	Phenyl-C2/C6	s
	131.65	Phenyl-C1	s

132.77	Phenyl-C4	s
166.33	CO	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 2.82	SiCH ₃	s
	6.46	SiCH ₃ cycl.	s

1-Trimethylsilyl-3-dimethylsilylpivalylsäureester-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan 24**Summenformel:** C₁₄H₃₆N₂Cl₂O₂Si₄**Molmasse:** 376.79 g/mol**Ausbeute:** 78 %**Siedepunkt:** 54 °C / 0.01 mbar**IR:**

$$\nu = 1714.75 \text{ cm}^{-1}$$

MS:

$$(\text{EI}) \text{ m/z (\%)} = 376 (2) [\text{M}]^+, 361 (100) [\text{M}-\text{CH}_3]^+$$

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.02	Si(CH ₃) ₃	s	9 H
	0.18	Si(CH ₃) ₂	s	6 H
	0.25	Si(CH ₃) ₂ cycl.	s	12 H
	1.14	C(CH ₃) ₃	s	9 H

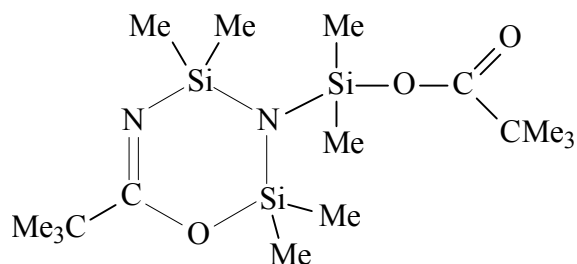
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.50	Si(CH ₃) ₂	s
	2.25	Si(CH ₃) ₃	s
	5.11	Si(CH ₃) ₂ cycl.	s
	27.11	C(CH ₃) ₃	s
	39.35	C(CH ₃) ₃	s
	178.79	CO	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 4.37	Si(CH ₃) ₃	s
	- 3.49	Si(CH ₃) ₂	s
	4.85	Si(CH ₃) ₂ cycl.	s

1-Dimethylsilylpivalylsäureester-2,2,6,6-tetramethyl-4-tert.-butyl-1,3-diaza-2,6-disila-4-carba-5-oxacyclohex-3-en 25



Summenformel: C₁₆H₃₆N₂O₃Si₃

Molmasse: 388.73 g/mol

Ausbeute: 64 %

Siedepunkt: 86 °C / 0.01 mbar

IR: $\nu = 1677.85 \text{ cm}^{-1}$ (C=N)
 $\nu = 1717.67 \text{ cm}^{-1}$ (C=O)

MS:

(EI) m/z (%) = 388 (42) [M]⁺, 373 (36) [M-CH₃]⁺, 331 (54) [M-C(CH₃)₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.22	SiCH ₃	s	6 H
	0.23	SiCH ₃	s	6 H
	0.35	NSi(CH ₃) ₂ N	s	6 H
	1.08	NCC(CH ₃) ₃	s	9 H
	1.15	OCC(CH ₃) ₃	s	9 H

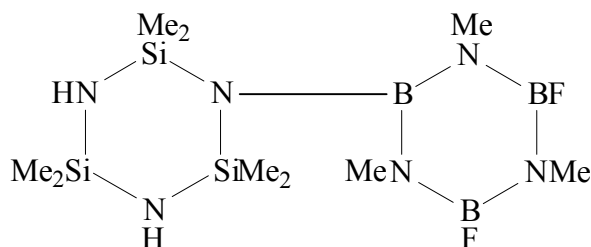
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	2.07	SiCH ₃	s
	2.17	SiCH ₃	s
	2.89	NSi(CH ₃) ₂ N	s
	27.06	NCC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	27.84	OCC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	39.09	NCC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	39.44	OCC(<u>C</u> H ₃) ₃	s

169.88	CN	s
178.47	CO	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 12.0	NSiN	s
	- 0.33	NSiO	s
	2.57	NSiO cycl.	s

1-(3',5'-Difluor-2',4',6'-trimethylborazanyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan 26

Summenformel:	$C_9H_{29}N_6B_3F_2Si_3$
Molmasse:	376.05 g/mol
Ausbeute:	65 %
Festpunkt:	62 °C
Siedepunkt:	84 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 376 (10) $[M]^+$, 361 (100) $[M-CH_3]^+$

 1H -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.08	Si(CH ₃) ₂	s	6 H
	0.10	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s	12 H
	0.62	NH	br s	2 H
	2.69	N-CH ₃	s	3 H
	2.79	(N-CH ₃) ₂	s	6 H

 ^{11}B -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	25.16	BF	br s
	31.29	BN	br s

 ^{13}C -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.54	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s	
	4.41	Si(CH ₃) ₂	s	
	26.34	N-CH ₃	t	$^3J_{CF} = 4.8$ Hz
	29.99	(N-CH ₃) ₂	d	$^3J_{CF} = 5.1$ Hz

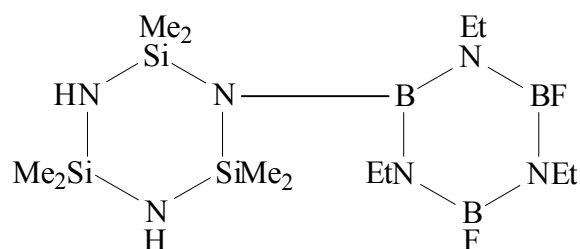
^{19}F -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	33.29	BF	s
------------------	-------	----	---

 ^{29}Si -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 9.02	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s
------------------	--------	---	---

	- 3.83	Si(CH ₃) ₂	s
--	--------	-----------------------------------	---

1-(3',5'-Difluor-2',4',6'-triethylborazinyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan 27**Summenformel:** C₁₂H₃₅N₆B₃F₂Si₃**Molmasse:** 418.14 g/mol**Ausbeute:** 70 %**Festpunkt:** 58 °C**Siedepunkt:** 100 °C / 0.01 mbar**MS:**(EI) m/z (%) = 418 (5) [M]⁺, 403 (100) [M-CH₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.10	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
	0.11	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s		12 H
	0.56	NH	br s		2 H
	1.07	N-CH ₂ -CH ₃	t	³ J _{HH} = 7.1 Hz	3 H
	1.08	(N-CH ₂ -CH ₃) ₂	t	³ J _{HH} = 7.1 Hz	6 H
	3.12	N-CH ₂	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	2 H
	3.32	(N-CH ₂) ₂	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	4 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	25.57	BF	br s
	31.15	BN	br s

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.77	Si(CH ₃) ₂	s
	4.50	SiCH ₃	s

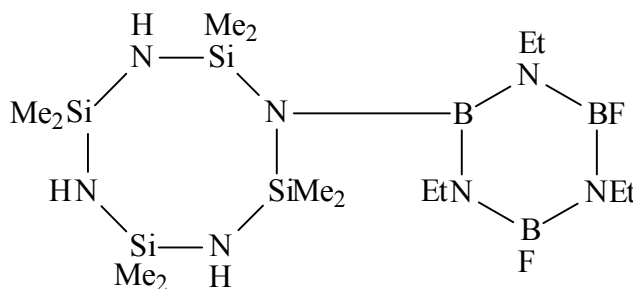
18.44	N-CH ₂ - <u>C</u> H ₃	s	
18.60	(N-CH ₂ - <u>C</u> H ₃) ₂	s	
34.86	N-CH ₂	t	³ J _{CF} = 4.3 Hz
37.71	(N-CH ₂) ₂	d	³ J _{CF} = 2.6 Hz

¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	31.67	BF	s
-----------	-------	----	---

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 8.84	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s
	- 3.91	Si(CH ₃) ₂	s

1-(3',5'-Difluor-2',4',6'-triethylborazinyl)-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethylcyclotetrasilazan 28**Summenformel:** C₁₄H₄₂N₇B₃F₂Si₄**Molmasse:** 491.30 g/mol**Ausbeute:** 68 %**Siedepunkt:** 116 °C / 0,01 mbar**MS:**(EI) m/z (%) = 491 (2) [M]⁺, 476 (7) [M-CH₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.08	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
	0.11	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
	0.63	NH	br s		2 H
	0.65	NH	br s		1 H
	1.07	N-CH ₂ -CH ₃	t	³ J _{HH} = 7.1 Hz	3 H
	1.09	(N-CH ₂ -CH ₃) ₂	t	³ J _{HH} = 7.1 Hz	6 H
	3.11	N-CH ₂	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	2 H
	3.33	(N-CH ₂) ₂	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	4 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	25.73	BF	br s
	31.18	BN	br s

¹³C-NMR (CDCl₃):

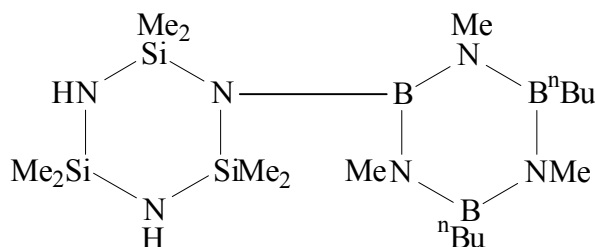
δ [ppm] =	3.35	Si(CH ₃) ₂	s	
	3.44	Si(CH ₃) ₂	s	
	18.42	N-CH ₂ - <u>C</u> H ₃	s	
	18.65	(N-CH ₂ - <u>C</u> H ₃) ₂	s	
	34.84	N-CH ₂	t	³ J _{CF} = 4.2 Hz
	37.75	(N-CH ₂) ₂	s	

¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	31.91	BF	s
-----------	-------	----	---

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 13.67	HN(Si(CH ₃) ₂) ₂	s
	- 9.09	BN(Si(CH ₃) ₂) ₂	s

1-(3',5'-Di-n-butyl-2',4',6'-trimethylborazinyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan 29**Summenformel:** C₁₇H₄₇N₆B₃Si₃**Molmasse:** 452.29 g/mol**Ausbeute:** 45 %**Siedepunkt:** 125 °C / 0.01 mbar**MS:**(EI) m/z (%) = 452 (5) [M]⁺, 437 (100) [M-CH₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.07	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s		12 H
	0.11	Si(CH ₃) ₂	s		6 H
	0.61	NH	br s		2 H
	0.91	-CH ₂ -CH ₃	t	³ J _{HH} = 7.3 Hz	6 H
	0.98 - 1.07	-CH ₂ -CH ₃	m		4 H
	1.23 - 1.44	B-CH ₂ -CH ₂ -	m		8 H
	2.91	NCH ₃	s		3 H
	2.96	(NCH ₃) ₂	s		6 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	31.26	BN ₃	br s
	37.15	BC	br s

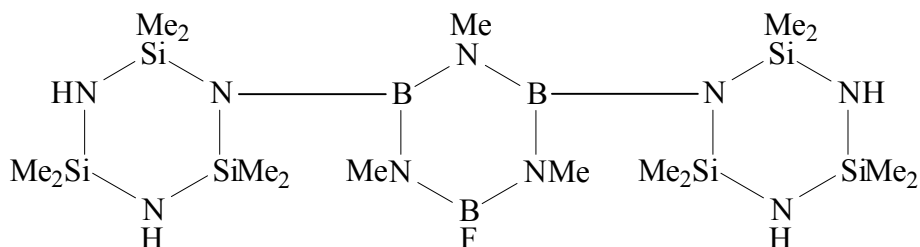
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.48	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s
	4.44	Si(CH ₃) ₂	s

14.00	-CH ₂ -CH ₃	s
15.53	B-CH ₂ -	s
26.36	-CH ₂ -CH ₃	s
26.57	B-CH ₂ -CH ₂ -	s
33.37	N-CH ₃	s
34.12	(N-CH ₃) ₂	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 9.18	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s
	- 4.17	Si(CH ₃) ₂	s

1,3-Bis(2',2',4',4',6',6'-hexamethylcyclotrisilazanyl)-5-fluor-2,4,6-trimethylborazin 30**Summenformel:** C₁₅H₄₉N₉B₃FSi₆**Molmasse:** 575.56 g/mol**Ausbeute:** 58 %**Festpunkt:** 107 °C**MS:**(EI) m/z (%) = 575 (15) [M]⁺, 560 (100) [M-CH₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.06	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
	0.08	Si(CH ₃) ₂	s		12 H
	0.09	SiCH ₃	s		6 H
	0.10	SiCH ₃	s		6 H
	0.58	NH	br s		4 H
	2.80	(N-CH ₃) ₂	d	⁴ J _{HF} = 1.0 Hz	6 H
	2.94	NCH ₃	s		3 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	25.20	BF	br s
	30.93	BN ₃	br s

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.39	Si(CH ₃) ₂	s
	3.75	Si(CH ₃) ₂	s
	4.48	SiCH ₃	s

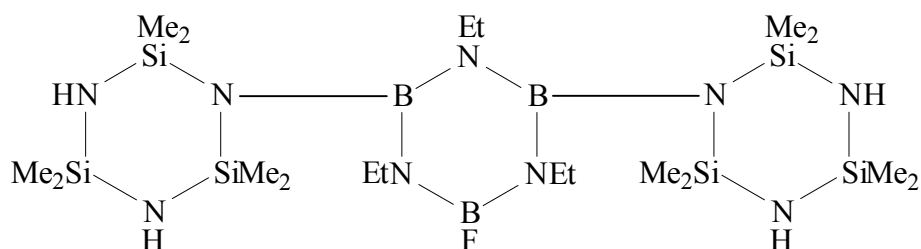
4.54	SiCH ₃	s	
30.01	(N-CH ₃) ₂	d	³ J _{CF} = 5.4 Hz
34.60	N-CH ₃	s	

¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	34.53	BF	s
-----------	-------	----	---

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 9.27	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s
	- 4.00	Si(CH ₃) ₂	s

1,3-Bis(2',2',4',4',6',6'-hexamethylcyclotrisilazanyl)- 5-fluor-2,4,6-triethylborazin 31**Summenformel:** C₁₈H₅₅N₉B₃FSi₆**Molmasse:** 617.64 g/mol**Ausbeute:** 62 %**Festpunkt:** 106 °C**MS:**(EI) m/z (%) = 617 (12) [M]⁺, 602 (100) [M-CH₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.05	Si(CH ₃) ₂	s	12 H
	0.09	SiCH ₃	s	6 H
	1.00	SiCH ₃	s	6 H
	0.19	Si(CH ₃) ₂	s	12 H
	0.53	NH	br s	4 H
	0.98	N-CH ₂ -CH ₃	t	3 H
	1.10	(N-CH ₂ -CH ₃) ₂	t	6 H
	3.38	(N-CH ₂ -CH ₃) ₂	q	4 H
	3.42	N-CH ₂ -CH ₃	q	2 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	26.27	BF	br s
	30.97	BN ₃	br s

¹³C-NMR (Toluol):

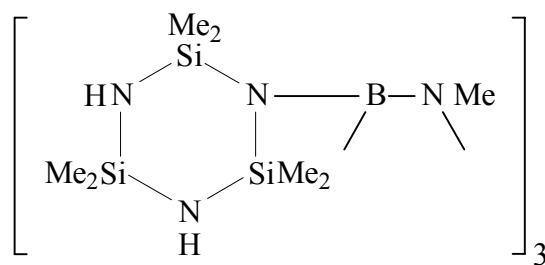
δ [ppm] =	3.60	Si(CH ₃) ₂	s	
	4.66	SiCH ₃	s	
	4.92	SiCH ₃	s	
	5.06	(SiCH ₃) ₂	s	
	18.28	(N-CH ₂ - <u>C</u> H ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 2.4 Hz
	20.19	N-CH ₂ - <u>C</u> H ₃	s	
	37.89	(N- <u>C</u> H ₂) ₂	d	³ J _{CF} = 3.4 Hz
	39.42	N- <u>C</u> H ₂	s	

¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	36.33	BF	s
------------------	-------	----	---

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 8.90	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s
	- 4.15	Si(CH ₃) ₂	s

1,3,5-Tris(2',2',4',4',6',6'-hexamethylcyclotrisilazanyl)-2,4,6-trimethylborazin 32**Summenformel:** C₂₁H₆₉N₁₂B₃Si₉**Molmasse:** 775.06 g/mol**Ausbeute:** 48 %**Festpunkt:** 182 °C**MS:**(EI) m/z (%) = 774 (20) [M]⁺, 759 (100) [M-CH₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.07	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s	36 H
	0.10	Si(CH ₃) ₂	s	18 H
	0.56	NH	br s	6 H
	2.95	NCH ₃	s	9 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	31.36	BN	br s
-----------	-------	----	------

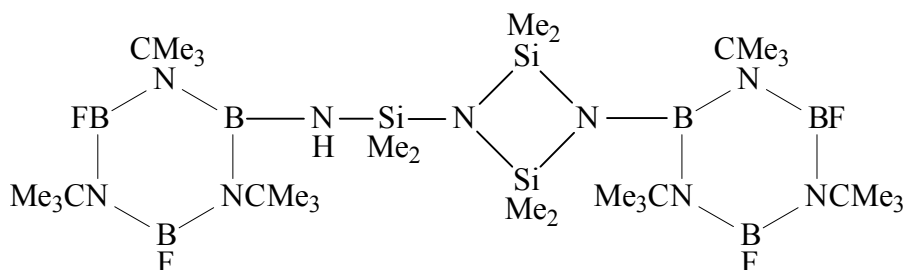
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.59	(Si(CH ₃) ₂) ₂	s
	4.58	Si(CH ₃) ₂	s
	34.78	NCH ₃	s

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3):

δ [ppm] =	- 9.50	$(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$	s
	- 4.14	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	s

1-[(3',5'-Difluor-2',4',6'-tri-tert.-butylborazinyl)aminodimethylsilyl]-3-(3',5'-difluor-2',4',6'-tri-tert.-butylborazinyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan 33



Summenformel: C₃₀H₇₃N₉B₆F₄Si₃

Molmasse: 785.02 g/mol

Ausbeute: 68 %

Festpunkt: 154 °C

MS:

(EI) m/z (%) = 785 (1) [M]⁺, 770 (18) [M-CH₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.25	NHSi(CH ₃) ₂	s	6 H
	0.46	Si(CH ₃) ₂	s	12 H
	1.24	NC(CH ₃) ₃	s	9 H
	1.27	NC(CH ₃) ₃	s	9 H
	1.30	(NC(CH ₃) ₃) ₂	s	18 H
	1.31	(NC(CH ₃) ₃) ₂	s	18 H
	2.65	NH	br s	1 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	24.79	BF	br s
	33.41	BN ₃	br s

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.42	Si(CH ₃) ₂	s	
	5.70	Si(CH ₃) ₂ cycl.	s	
	32.07	C(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 4.2 Hz
	32.23	C(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 4.3 Hz
	32.70	(C(CH ₃) ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 1.6 Hz
	32.82	(C(CH ₃) ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 2.6 Hz
	51.55	C(CH ₃) ₃	t	
	51.65	(C(CH ₃) ₃) ₂	d	
	51.69	(C(CH ₃) ₃) ₂	d	
	51.89	C(CH ₃) ₃	t	

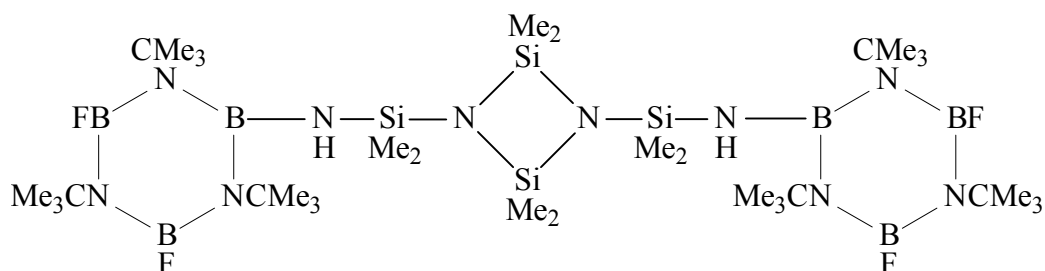
¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	47.06	BF	s
	49.22	BF	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 10.00	NHSiMe ₂	s
	7.61	SiMe ₂	s

1,3-Bis[(3',5'-Difluor-2',4',6'-tri-tert.-butylborazinyl)aminodimethylsilyl]-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan 34



Summenformel: C₃₂H₈₀N₁₀B₆F₄Si₄

Molmasse: 858.25 g/mol

Ausbeute: 70 %

Festpunkt: 150 °C

MS:

(EI) m/z (%) = 858 (2) [M]⁺, 843 (100) [M-CH₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.20	NHSi(CH ₃) ₂	s	12 H
	0.29	Si(CH ₃) ₂	s	12 H
	1.26	C(CH ₃) ₃	s	18 H
	1.30	(C(CH ₃) ₃) ₂	s	36 H
	2.60	NH	br s	2 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	25.42	BF	br s
	30.00	BN ₃	br s

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.25	NHSi(CH ₃) ₂	s	
	5.56	Si(CH ₃) ₂	s	
	32.30	C(CH ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 4.2 Hz
	32.89	(C(CH ₃) ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 2.6 Hz

51.71	$(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$	s
51.98	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s

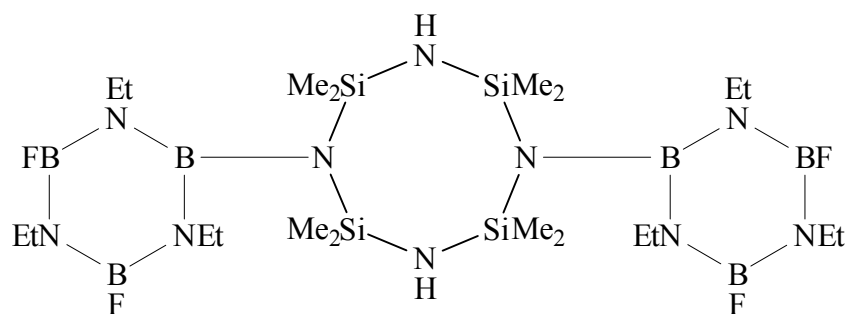
 ^{19}F -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	49.40	BF	s
------------------	-------	----	---

 ^{29}Si -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 10.83	NHSi(CH ₃) ₂	s
	3.89	Si(CH ₃) ₂	s

**1,5-Bis(3',5'-difluor-2',4',6'-triethylborazinyl)-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-
cyclotetrasilazan 35**



Summenformel: C₂₀H₅₆N₁₀B₆F₄Si₄

Molmasse: 689.93 g/mol

Ausbeute: 65 %

Festpunkt: 151 °C

MS:

(EI) m/z (%) = 690 (5) [M]⁺, 675 (100) [M-CH₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.12	Si(CH ₃) ₂	s		24 H
	0.64	NH	s		2 H
	1.08	CH ₂ -CH ₃	t	³ J _{HH} = 7.2 Hz	6 H
	1.11	(CH ₂ -CH ₃) ₂	t	³ J _{HH} = 7.1 Hz	12 H
	3.12	CH ₂ -CH ₃	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	4 H
	3.33	(CH ₂ -CH ₃) ₂	q	³ J _{HH} = 7.2 Hz	8 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	26.38	BF	br s
	31.00	BN ₃	br s

¹³C-NMR (CDCl₃):

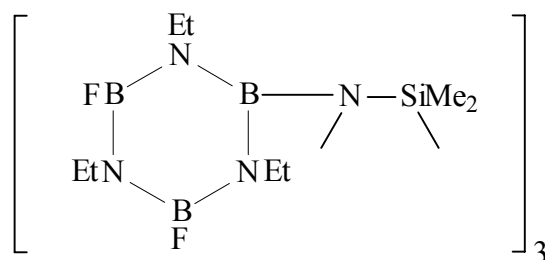
δ [ppm] =	3.77	Si(CH ₃) ₂	s	
	18.15	CH ₂ -CH ₃	s	
	18.62	(CH ₂ -CH ₃) ₂	s	
	34.85	CH ₂ -CH ₃	t	³ J _{CF} = 4.1 Hz
	37.93	(CH ₂ -CH ₃) ₂	s	

¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	32.59	BF	s
-----------	-------	----	---

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 13.26	Si(CH ₃) ₂	s
-----------	---------	-----------------------------------	---

1,3,5-Tris(3',5'-difluor-2',4',6'-triethylboraziny)l)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan 36**Summenformel:** C₂₄H₆₃N₁₂B₉F₆Si₃**Molmasse:** 815.39 g/mol**Ausbeute:** 52 %**Festpunkt:** 145 °C**MS:**(EI) m/z (%) = 801 (100) [M-CH₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.14	Si(CH ₃) ₂	s		18 H
	1.09	N-CH ₂ -CH ₃	t	³ J _{HH} = Hz	9 H
	1.12	(N-CH ₂ -CH ₃) ₂	t	³ J _{HH} = Hz	18 H
	3.13	N-CH ₂	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	6 H
	3.38	(N-CH ₂) ₂	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	12 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	26.46	BF	br s
	31.00	BN ₃	br s

¹³C-NMR (CDCl₃):

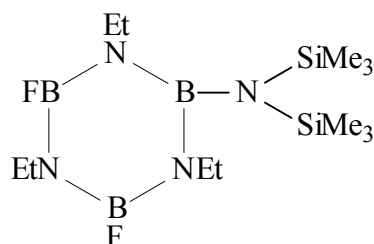
δ [ppm] =	4.47	Si(CH ₃) ₂	s
	18.46	N-CH ₂ -CH ₃	s
	18.55	(N-CH ₂ -CH ₃) ₂	s
	34.89	N-CH ₂ -CH ₃	s
	38.48	(N-CH ₂ -CH ₃) ₂	s

¹⁹F-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 34.32 BF s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = - 11.30 Si(CH₃)₂ s

1-(Bis(trimethylsilyl)amino)-3,5-difluor-2,4,6-triethylborazin 37**Summenformel:** C₁₂H₃₃N₄B₃F₂Si₂**Molmasse:** 360.02 g/mol**Ausbeute:** 78 %**Siedepunkt:** 60 °C / 0.01 mbar**MS:**(EI) m/z (%) = 360 (10) [M]⁺, 345 (100) [M-CH₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.11	Si(CH ₃) ₃	s		18 H
	1.08	CH ₂ -CH ₃	t	³ J _{HH} = 7.2 Hz	3 H
	1.09	(CH ₂ -CH ₃) ₂	t	³ J _{HH} = 7.1 Hz	6 H
	3.13	CH ₂ -CH ₃	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	2 H
	3.24	(CH ₂ -CH ₃) ₂	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	4 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	25.53	BF	br s
	31.23	BN ₃	br s

¹³C-NMR (CDCl₃):

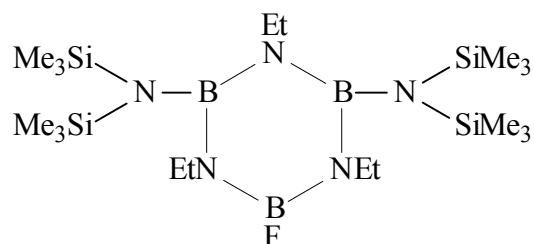
δ [ppm] =	2.95	Si(CH ₃) ₃	s	
	18.34	CH ₂ -CH ₃	s	
	18.64	(CH ₂ -CH ₃) ₂	s	
	34.89	CH ₂ -CH ₃	t	³ J _{CF} = 4.2 Hz
	37.63	(CH ₂ -CH ₃) ₂	d	³ J _{CF} = 2.6 Hz

^{19}F -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 31.97 BF s

 ^{29}Si -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = - 1.62 Si(CH₃)₃ s

1,3-Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-5-fluor-2,4,6-triethylborazin 38**Summenformel:** C₁₈H₅₁N₃B₃FSi₄**Molmasse:** 501.41 g/mol**Ausbeute:** 65 %**Festpunkt:** 179 °C**MS:**(EI) m/z (%) = 501 (11) [M]⁺, 486 (100) [M-CH₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.12	Si(CH ₃) ₃	s		36 H
	1.09	(CH ₂ -CH ₃) ₂	t	³ J _{HH} = 7.1 Hz	6 H
	1.11	CH ₂ -CH ₃	t	³ J _{HH} = 7.1 Hz	3 H
	3.26	(CH ₂ -CH ₃) ₂	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	4 H
	3.32	CH ₂ -CH ₃	q	³ J _{HH} = 7.2 Hz	2 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	25.88	BF	br s
	31.28	BN ₃	br s

¹³C-NMR (CDCl₃):

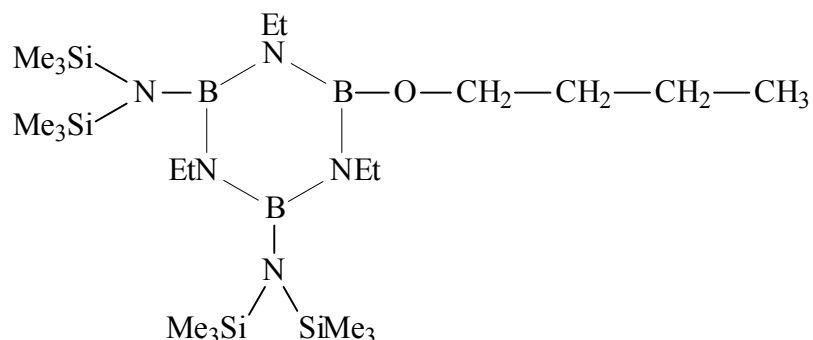
δ [ppm] =	3.44	Si(CH ₃) ₃	s	
	18.31	CH ₂ -CH ₃	d	⁴ J _{CF} = 2.38 Hz
	18.70	(CH ₂ -CH ₃) ₂	s	
	37.56	CH ₂ -CH ₃	d	³ J _{CF} = 3.73 Hz
	39.65	(CH ₂ -CH ₃) ₂	s	

^{19}F -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = 35.80 BF s

 ^{29}Si -NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = - 1.69 Si(CH₃)₃ s

1,3-Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-5-butoxy-2,4,6-triethylborazin 39

Summenformel:	C ₂₂ H ₆₀ N ₅ B ₃ OSi ₄
Molmasse:	555.53 g/mol
Ausbeute:	25 %
Festpunkt:	68 °C
Siedepunkt:	116 °C / 0.01 mbar

MS:

(EI) m/z (%) = 555 (20) [M]⁺, 540 (100) [M-CH₃]⁺

¹H-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	0.11	Si(CH ₃) ₃	s		36 H
	0.91	OCCCCH ₃	t	³ J _{HH} = 7.3 Hz	3 H
	1.03	(NCH ₂ -CH ₃) ₂	t	³ J _{HH} = 7.0 Hz	6 H
	1.08	NCH ₂ -CH ₃	t	³ J _{HH} = 7.1 Hz	3 H
	1.32-1.50	OCCCH ₂	m		2 H
	1.50-1.67	OCCH ₂	m		2 H
	3.27	(NCH ₂ -CH ₃) ₂	q	³ J _{HH} = 7.2 Hz	4 H
	3.30	NCH ₂ -CH ₃	q	³ J _{HH} = 7.1 Hz	2 H
	3.88	OCH ₂	t	³ J _{HH} = 6.3 Hz	2 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

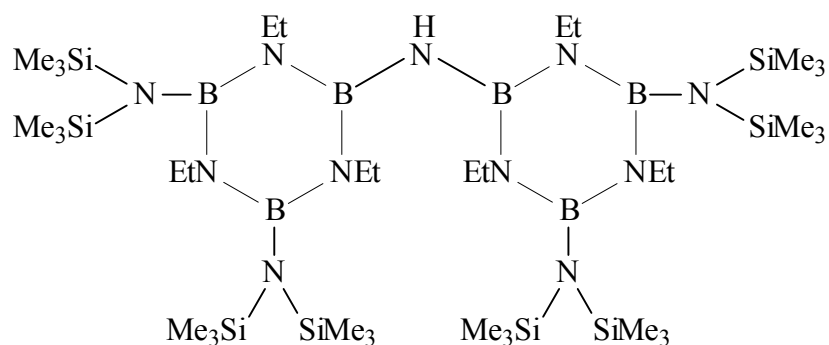
δ [ppm] =	26.89	BO	br s
	31.00	BN ₃	br s

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.38	Si(CH ₃) ₃	s
	13.84	OCCCC <u>CH</u> ₃	s
	18.37	(NCH ₂ - <u>CH</u> ₃) ₂	s
	18.79	NCH ₂ - <u>CH</u> ₃	s
	19.20	OCC <u>CH</u> ₂	s
	34.71	OC <u>CH</u> ₂	s
	38.40	(N <u>CH</u> ₂ -CH ₃) ₂	s
	39.58	N <u>CH</u> ₂ -CH ₃	s
	64.09	O <u>CH</u> ₂	s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	- 1.98	Si(CH ₃) ₃	s
------------------	--------	-----------------------------------	---

Bis(3,5-bis(bis(trimethylsilyl)amino)-2,4,6-triethylboraziny)amin 40**Summenformel:** C₃₆H₁₀₃N₁₁B₆Si₈**Molmasse:** 979.83 g/mol**Ausbeute:** 35 %**Festpunkt:** 238 °C**MS:**(EI) m/z (%) = 979 (20) [M]⁺, 964 (100) [M-CH₃]⁺**¹H-NMR (CDCl₃):**

δ [ppm] =	0.13	Si(CH ₃) ₃	s		72 H
	1.01	(N-CH ₂ - <u>CH</u> ₃) ₂	t	³ J _{HH} = 7.0 Hz	12 H
	1.09	N-CH ₂ - <u>CH</u> ₃	t	³ J _{HH} = 7.1 Hz	6 H
	3.32	(N- <u>CH</u> ₂) ₂	q	³ J _{HH} = 7.2 Hz	8 H
	3.36	N- <u>CH</u> ₂	q	³ J _{HH} = 7.0 Hz	4 H

¹¹B-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	30.46	BN	br s
-----------	-------	----	------

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] =	3.73	Si(CH ₃) ₃	s
	18.46	(N-CH ₂ - <u>CH</u> ₃) ₂	s
	18.87	N-CH ₂ - <u>CH</u> ₃	s
	38.78	(N- <u>CH</u> ₂) ₂	s

39.75 N-CH₂ s

²⁹Si-NMR (CDCl₃):

δ [ppm] = - 1.86 Si(CH₃)₃ s

7.2 Kristallographische Daten

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **31**, **32**, **33**, **34** und **36** wurden von Dr. M. Noltemeyer und H. G. Schmidt angefertigt, diejenigen der Verbindungen **4**, **7**, **10**, **22** und **40** von F. D'all Antonio und T. Pape in der Abteilung von Prof. Dr. G. M. Sheldrick am Institut für Anorganische Chemie.

Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer bei graphitmonochromatischer MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei Tieftemperaturen im Bereich von - 80 °C bis - 140 °C. Die Strukturen wurden durch "Direkte Methoden" gelöst und nach dem "Kleinste-Quadrat-Verfahren" verfeinert. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den SHELX-Programmen von Prof. Dr. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen.

Die jeweiligen Bindungslängen und -winkel der Verbindungen werden in den jeweiligen Kapiteln aufgeführt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] S. D. Brewer, C. P. Haber; *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 3888
- [2] U. Wannagat; *Advan. Inorg. Radiochem.* **6** (1964) 225
- [3] W. Fink; *Angew. Chem.* **78** (1966) 803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 760
- [4] J. Haiduc; *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London, (1970) 364
- [5] J. Haiduc, D. B. Sowerby; *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Acad. Press Inc., London, Vol. **1** (1987) 221
- [6] W. Fink; *Chem. Ber.* **96** (1963) 1071
- [7] K. Lienhard, E. G. Rochow; *Angew. Chem.* **75** (1963) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 325
- [8] W. Fink; *Helv. Chim. Acta* **47** (1964) 489
- [9] K. Lienhard, E. G. Rochow; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **331** (1964) 316
- [10] B. Tecklenburg, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, D. Schmidt-Bäse; *Z. Naturforsch.* **47b** (1992) 855
- [11] I. Hemme, B. Tecklenburg, M. Noltemeyer, U. Klingebiel; *Chem. Ber.* **128** (1995) 351
- [12] U. Klingebiel, J. Neemann, A. Meller; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429** (1977) 63
- [13] S. Bartholmei, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, D. Stalke; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556** (1988) 129
- [14] H. Bürger, M. Schulze, U. Wannagat; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3** (1967) 43
- [15] U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **385** (1971) 164
- [16] H. Rosenberg, T.-T. Tsai, W. W. Adams, M. T. Gehatia, A. V. Fratini, D. R. Wiff; *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8083
- [17] U. Klingebiel, A. Meller; *Chem. Ber.* **109** (1976) 2430
- [18] U. Klingebiel, J. Neemann, A. Meller; *Monatsh. Chem.* **108** (1977) 1099
- [19] C. Brönnecke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, M. Schäfer, H. Oberhammer; *Chem. Ber.* **130** (1997) 835
- [20] B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, M. Noltemeyer, T. Pape; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 2953
- [21] W. Fink; *Helv. Chim. Acta* **45** (1962) 1081
- [22] K. Dippel, U. Klingebiel, T. Kottke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **584** (1990) 87

- [23] W. Fink; *Angew. Chem.* **73** (1961) 467
- [24] E. Egert, U. Kliebisch, U. Klingebiel, D. Schmidt; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548** (1987) 89
- [25] K. Dippel, U. Klingebiel, T. Kottke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke; *Chem. Ber.* **123** (1990) 237
- [26] L. W. Breed, R. L. Eliot; *Inorg. Chem.* **2** (1963) 1069
- [27] U. Wannagat, H. Niederprüm; *Chem. Ber.* **94** (1961) 1540
- [28] W. Fink; *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 1011
- [29] U. Klingebiel; *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **41** (1989) 361
- [30] U. Klingebiel, D. Enterling, A. Meller; *Chem. Ber.* **110** (1977) 1277
- [31] D. Enterling, U. Klingebiel, A. Meller; *Z. Naturforsch.* **33b** (1978) 527
- [32] U. Klingebiel, L. Skoda; *Z. Naturforsch.* **40b** (1985) 913
- [33] L. W. Breed; *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1940
- [34] W. Fink; *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 2261
- [35] U. Klingebiel; *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **35** (1987) 1047
- [36] K. Dippel, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, F. Pauer, G. M. Sheldrick; *Angew. Chem.* **100** (1988) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1074
- [37] E. Werner, U. Klingebiel; *J. Organomet. Chem.* **470** (1994) 35
- [38] K. Dippel, U. Klingebiel; *Z. Naturforsch.* **45b** (1990) 1147
- [39] K. Dippel, U. Klingebiel, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke; *Chem. Ber.* **123** (1990) 779
- [40] K. Dippel, U. Klingebiel; *Chem. Ber.* **123** (1990) 1817
- [41] W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K. H. Büchel; *Industrielle Anorganische Chemie, Kapitel 5*, Verlag Chemie, Weinheim (1984)
- [42] H. Lange, G. Wötting, G. Winter; *Angew. Chem.* **103** (1991) 1606
- [43] H. Salmang, H. Scholze; *Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik*, Springer Verlag, 5. Aufl. Berlin-Heidelberg-New York (1968)
- [44] D. Seyferth, G. H. Wiseman; U. S. patent, Nr. 4. 482. 669 (1984)
- [45] D. Steinmann; *Chem.-Anlagen Verfahren* **21 (2)** (1988) 61
- [46] G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wöötting; *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 3041
- [47] F. Aldinger, H.-J. Kalz; *Angew. Chem.* **99** (1987) 381
- [48] K. S. Mazdiyasi, C. M. Cooke; *J. Am. Ceram. Soc.* **56** (1973) 628
- [49] E. Fitzer, D. Hegen; *Angew. Chem.* **91** (1979) 316

- [50] E. Fitzer; Carbon Fibres and Their Composites, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg (1985)
- [51] K. J. Wynne; Ann. Rev. Mater. Sci. **14** (1984) 297
- [52] R. Riedel, M. Seher, G. Becker; J. Europ. Ceram. Soc. **5** (1989) 113
- [53] R. Riedel, M. Seher; J. Europ. Ceram. Soc. **7** (1991) 21
- [54] K. Niihara; J. Ceram. Soc. Japan **99** (1991) 974
- [55] S. Schaible, R. Riedel, E. Werner, U. Klingebiel; Appl. Organomet. Chem. **7** (1993) 53
- [56] E. Werner, U. Klingebiel, F. Pauer, D. Stalke, R. Riedel, S. Schaible; Z. Anorg. Allg. Chem. **596** (1991) 35
- [57] R. Riedel, H.-J. Kleebe, H. Schönfelder, F. Aldinger; Nature **374** (1995) 526
- [58] L. An, R. Riedel, C. Konetschny, H.-J. Kleebe, R. Raj; J. Am. Ceram. Soc. **81** (1998) 1349
- [59] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dreßler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger; Nature **382** (1996) 796
- [60] H.-P. Baldus, J. Jansen; Angew. Chem. **109** (1997) 338; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **36** (1997) 328
- [61] R. Riedel, E. Kroke, A. Greiner, A. O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nicolich, P. Kroll; Chem. Mater. **10** (1998) 2964
- [62] H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **271** (1992) 821
H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen; Key Eng. Mater. **89** (1994) 75
H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen; Chem. Abstr. **117** (1992) 256
- [63] J. P. Mooser, H. Nöth, W. Tinhof; Z. Naturforsch. **29b** (1974) 166
- [64] K. Barlos, H. Nöth; Chem. Ber. **110** (1977) 2790
- [65] S. Schaible, R. Riedel, R. Boese, E. Werner, U. Klingebiel, M. Nieger; Appl. Organomet. Chem. **8** (1994) 491
- [66] E. Werner, U. Klingebiel, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, S. Schaible, R. Riedel; Z. Anorg. Allg. Chem. **620** (1994) 1093
- [67] H.-P. Baldus, M. Jansen, O. Wagner; Key Engineering Materials **89-91** (1994) 75
- [68] R. Riedel; Naturwissenschaften **82** (1995) 12
- [69] L. Ruwisch, U. Klingebiel, S. Rudolph, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer; Chem. Ber. **129** (1996) 823
- [70] H. Andersch, M. Jansen; Acta Cryst. **C46** (1990) 1985
- [71] I. Hemme, U. Klingebiel; Adv. Organomet. Chem. **39** (1996) 159

- [72] B. Jaschke; Staatsexamensarbeit, Universität Göttingen (1997)
- [73] B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, T. Pape; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 1683
- [74] L. Brandsma, H. Verkruijsse; *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin (1987)
- [75] M. Veith, A. Rammo; *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **123** (1997) 75
- [76] B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, T. Pape; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 1827
- [77] K. A. Andrianov, I. Khaiduk, L. M. Khananashvili; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **150** (1963) 92, Engl transl. 385
- [78] L. H. Sommer, L. J. Tyler; *J. Amer. Chem. Soc.* **76** (1954) 1030
- [79] U. Klingebiel, N. Vater; *Angew. Chem.* **94** (1982) 870; *Angew. Int. Ed. Engl.* **301** (1982) 750
- [80] U. Klingebiel, N. Vater; *Chem. Ber.* **116** (1983) 3277
- [81] C. Krüger, E. G. Rochow, U. Wannagat; *Chem. Ber.* **96** (1963) 2138
- [82] M. E. Jung, R. B. Blum; *Tetrahedron Letters* **43** (1977) 3791
- [83] V. V. Korshak, V. A. Zamyatina, N. I. Bekasova, L. G. Komarova; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **4** (1964) 2123
- [84] Autorenkollektiv; *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin (1976) 638

Publikationen

- 1) B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, M. Noltemeyer, T. Pape, "1,3-Bis(silyl)cyclodisilazane: synthesis and crystal structure", J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1998) 2953
- 2) B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, T. Pape, "Bildung eines 14-gliedrigen (SiNC₄O)₂-Heterocyclus - THF-Spaltung und Addition an die Si-N-Bindung", Z. Anorg. Allg. **625** (1999) 1683
- 3) B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, T. Pape, "cis-2,4-Diamino-2,4-dichloro-1,3-bis(di-tert-butylmethylsilyl)cyclodisilazane - synthesis and crystal structure", J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2000) 1827
- 4) B. Jaschke, U. Klingebiel, R. Riedel, Review: "Cyclosilazanes and borazines - polymer precursors to silicon and boron containing ceramics", Appl. Organomet. Chem., in Druck
- 5) B. Jaschke, U. Klingebiel, P. Neugebauer, Review: "Recent Developments in the Chemistry of Compounds with Silicon-Nitrogen Bonds", Chemistry of Organosilicon Compounds, in Druck
- 6) B. Jaschke, I. Hemme, U. Klingebiel, F. D'all Antonio, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, T. Pape, "Acyclische und cyclische tert-Butylsilylamine", Phosphorus, Sulfur and Silicon, eingereicht

Vorträge

- 1) B. Jaschke, U. Klingebiel, "Einfluß der Fluorsubstitution auf Cyclosilazane", 8. Deutscher Fluortag, Schmitten/Taunus, 28.-30.09.1998
- 2) B. Jaschke, U. Klingebiel, "Cyclosilazane als Precursoren für Keramiken", Arbeitstreffen - Precursorkeramik, Darmstadt, 24.06.1999
- 3) B. Jaschke, E. Gellermann, U. Klingebiel, "Effects of Fluorine on Cyclosilazanes and Cyclic Hydrazines", 9th International Symposium on Inorganic Ring Systems, Saarbrücken, 23.-28.07.2000

Poster

- 1) B. Jaschke, T. Müller, P. Neugebauer, U. Klingebiel, "Silicon Halogenated Cyclosilazanes - Synthesis, Crystal Structures, and Molecular Orbital Ab Initio Calculations", OMCOS 9, Göttingen, 20.07.-25.07.1997
- 2) B. Jaschke, P. Neugebauer, U. Klingebiel, "Precursors of Inorganic Ring Systems", 2nd International Conference on the Chemistry of Alkali- and Alkaline Earth Metals, Erlangen, 17.09.-20.09.1997
- 3) B. Jaschke, P. Neugebauer, U. Klingebiel, "Cyclosilazanes with SiHal₂, SiH₂, Si(NH₂)Hal Groups - Experiments and Molecular Ab Initio Calculations", IV. Münchner Silicontage, 07.04.-08.04.1998
- 4) B. Jaschke, P. Neugebauer, U. Klingebiel, "Fluoro Effects on Cyclosilazanes", 12th European Symposium on Fluorine Chemistry", Berlin, 29.08.-02.09.1998
- 5) B. Jaschke, U. Klingebiel, "Gekoppelte Si-N- und B-N-Ringsysteme - Precursormoleküle für Si-B-C-N-Keramiken, Symposium Precursorkeramik, Stuttgart, 15.04.-16.04.1999
- 6) B. Jaschke, U. Klingebiel, R. Riedel, L. Ruwisch, "Cyclosilazanes and their Application as Precursors for Silicon-Based Ceramics", Organosilicon Chemistry Symposium, Kyoto, Japan, 29.05-31.05.1999
- 7) N. Helmold, B. Jaschke, U. Klingebiel, "Cyclosilazanes and their Application as Precursors for Silicon-Based Ceramics", 9th International Symposium on Inorganic Ring Systems, Saarbrücken, 23.-28.07.2000

Lebenslauf

Name	Bettina Jaschke
Geburtsdatum	08. März 1973
Geburtsort	Kassel
Eltern	Heinz und Brigitte Jaschke, geb. Ammer
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
1979 bis 1983	Grundschule Espenau
1983 bis 1985	Förderstufe der Freiherr-vom-Stein-Schule Immenhausen
1985 bis 1989	Gymnasialzweig der Freiherr-vom-Stein-Schule Immenhausen
1989 bis 1992	Oberstufengymnasium Jacob-Grimm-Schule Kassel
Mai 1992	Allgemeine Hochschulreife
Oktober 1992 bis März 1993	Studium der Fächer Biologie und Chemie (Lehramt an Gymnasien) an der Gesamthochschule Kassel
April 1993 bis Dezember 1997	Studium der Fächer Biologie und Chemie (Lehramt an Gymnasien) an der Georg-August-Universität Göttingen
20. Oktober 1994	Zwischenprüfung im Unterrichtsfach Biologie
07. Februar 1995	Zwischenprüfung im Unterrichtsfach Chemie
September 1996 bis September 1999	Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie Göttingen
Januar 1997 bis Juni 1997	Präparative Staatsexamensarbeit bei Prof. Dr. U. Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie
Dezember 1997	Erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien
Januar 1998	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. U. Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie der Georg- August-Universität Göttingen
seit Oktober 1999	wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie Göttingen
26. Januar 2000	Promotionsprüfung

