

VON DR. W. FINK

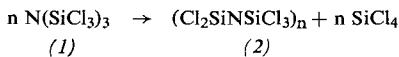
MONSANTO RESEARCH S.A., ZÜRICH (SCHWEIZ) [*]

Die Chemie der SiN-Bindung hat in letzter Zeit einen enormen Aufschwung erfahren [1-5]. Während sich früher der Schwerpunkt der Untersuchungen auf offenkettige Silazane und Silylamine konzentrierte, sind es heute die cyclischen SiN-Verbindungen, die zunehmendes Interesse beanspruchen. Vor allem der Bedarf an besseren, oberhalb 350 °C beständigen Polymeren und Flüssigkeiten [6] hat zur Intensivierung der Entwicklung auf diesem Gebiet beigetragen. Im vorliegenden Aufsatz werden monomere cyclische Verbindungen mit mindestens einer SiN-Bindung im Ring sowie die sich davon ableitenden Polycyclen behandelt.

1. Heterocyclen mit SiN-Bindung im Ring

1.1. Cyclodisilazane [7, 8]

Die Existenz viergliedriger Silazanringe mit alternierenden SiN-Bindungen war lange Zeit zweifelhaft. *Pflugmacher* und *Dahmen* [9] isolierten aus den Produkten der Glimmentladung von SiCl_4/N_2 -Gemischen ein durch Kondensation von Tris-trichlorsilylamin (1) gebildetes cyclisches perchloriertes Silazan (2). Sie ordneten ihm in Anlehnung an Ergebnisse der Arbeiten von *Schumb* und *Towle* [10] die Struktur eines Cyclotetrasilazans ($n=4$) zu. Viergliedrige Silazanringe ($n=2$) hielten sie wegen der zu erwartenden großen Ringspannung für ausgeschlossen.



Der Verbindung scheint jedoch die Struktur eines Cyclodisilazans zuzukommen [11].

1961 wurde 1,3-Bis-trimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (3a) nach den Gleichungen (a) [12] und

[*] Anschrift: 8045 Zürich, Binzstr. 39.

[1] C. Eaborn: Organosilicon Compounds. Butterworths, London 1960, S. 339.

[2] R. Fessenden u. J. S. Fessenden, Chem. Reviews 61, 361 (1961).

[3] K. A. Andrianov, I. Haiduc u. L. M. Khananashvili, Fortschr. Chem. (russ.) 32, 563 (1963); Chem. Abstr. 59, 8782 (1963).

[4] U. Wannagat, Advances inorg. Chem. Radiochem. 6, 265 (1964).

[5] I. Haiduc: Westep do Chemii Nieorganicznych Zwiazkow Piersieniowych. WPN, Warschau 1964, Kapitel 10 (in polnisch).

[6] Vgl. E. G. Rochow, Chim. et Ind. 85, 897 (1961).

[7] Die Benennung der Verbindungen stützt sich auf die Nomenklaturregeln für SiN-Verbindungen (E. J. Crane, Chem. Engng. News 30, 4517 (1952)). Auf die in der russischen Literatur gebräuchliche Nomenklatur verweisen I. Haiduc u. K. A. Andrianov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1963, 1537.

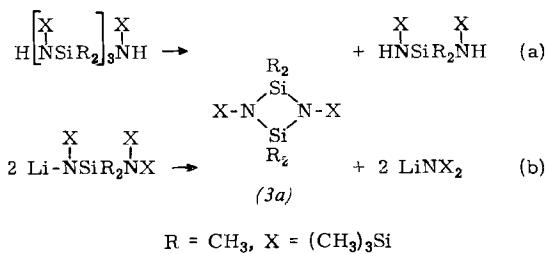
[8] Es werden folgende Abkürzungen verwendet: Me = Methyl, Et = Äthyl, Pr = Propyl, Bu = Butyl, Vi = Vinyl, All = Allyl, Ph = Phenyl, Ans = Anisyl, Dod = Dodecyl, Be = Benzyl, Xe = Biphenyl, Ano = $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, Toy = Toly, Ch = Cyclohexyl.

[9] A. Pflugmacher u. H. Dahmen, Z. anorg. allg. Chem. 290, 184 (1957).

[10] W. C. Schumb u. L. H. Towle, J. Amer. chem. Soc. 75, 6085 (1953).

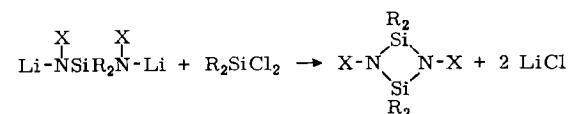
[11] H. Ernst, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1958.

[12] W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963).



(b) [12], durch Thermolyse längerkettiger metallierter Silazane [13] [siehe (27)] sowie am Stickstoff trimethylsilylsubstituierter und permethylierter Cyclotri- und Cyclotetrasilazane erhalten [14, 15]. Dessen Strukturaufklärung durch *Wheatley* [16] stellte die Existenz viergliedriger Silazanringe sicher, zu deren einfacher Darstellung in letzter Zeit einige Methoden ausgearbeitet wurden [*]:

Über zweifach metalliertes Octamethyltrisilazan (4a) lässt sich mit Organodi- und -trichlorsilanen sowie Siliciumtetrachlorid in recht guten Ausbeuten der Cyclodisilazanring schließen [12, 14]. Es werden so 1,3-bis-trimethylsilylsubstituierte Verbindungen erhalten.



Lienhard und *Rochow* [17, 18] übertrugen die Methode auf das doppelt metallierte Bis-methylamino-dimethylsilan (4b) ($\text{R}=\text{X}=\text{Me}$) und isolierten Cyclodisilazane (3) mit methylsubstituiertem Stickstoff. Weitere N-alkyl- und N-arylsubstituierte Ringe (3) wurden unter Verwendung der Dilithium-

[13] W. Fink, Helv. chim. Acta 46, 720 (1963).

[14] W. Fink, Angew. Chem. 73, 736 (1961).

[15] W. Fink, Helv. chim. Acta 45, 1081 (1962).

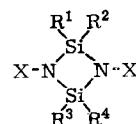
[16] P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) 1962, 1721.

[*] Bei dem von K. A. Andrianov u. N. V. Delazari (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1961, 2169) dargestellten Cyclodisilazan $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}-\text{NH}]_2$ vom $F_p = 103^\circ\text{C}$ und $K_p = 180-183^\circ\text{C}/4$ Torr handelt es sich nach eigenen Untersuchungen mit hoher Wahrscheinlichkeit um das Trimere (gefundener $F_p = 108^\circ\text{C}$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 11,22$, $b = 43,25$, $c = 19,31\text{\AA}$, $\beta = 106^\circ 15'$ [82]).

[17] K. Lienhard u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 638 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 325 (1963).

[18] K. Lienhard u. E. G. Rochow, Z. anorg. allg. Chem. 331, 316 (1964).

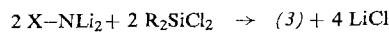
Tabelle 1. N-substituierte Cyclodisilazane (3).



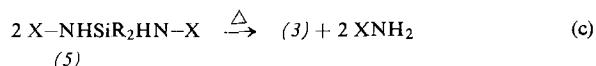
X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	Lit.
Me ₃ Si [a]	Me	Me	Me	Me	85/7	39	[12, 14]
Cl ₃ Si	Cl	Cl	Cl	Cl		84	[9, 11]
Me ₂ Si [b]	Me	Me	EtO	EtO	75/1,5		[12]
Me ₂ Si [c]	Me	Me	Cl	Cl	118/21	28	[12]
Me ₂ Si [d]	Me	Et	Me	Et	74/0,9		[12]
Me ₂ Si	Et	Et	Et	Et	80–82/0,9		[12]
n-Bu ₃ Si	Ph	Ph	Ph	Ph	240–242/0,04	111	[24]
Me ₂ Si	Me	Me	Ph	Ph	120/0,03	52	[24]
ClMe ₂ Si	Me	Me	Me	Me	64/0,08	59	[25]
Me [e]	Me	Me	Me	Me	52/51	17	[17, 18]
Me [f]	Me	Me	Me	Ph	69–71/3		[17, 18]
Me [g]	Me	Me	Ph	Ph	144/4		[17, 18]
Me	Et	Et	Et	Et	115–120/0,01	95	[20]
Me	Ph	Ph	Ph	Ph		262	[22]
Et [h]	Me	Me	Me	Me	98/82		[19]
Et	Ph	Ph	Ph	Ph		196	[19]
Et [i]	Vi	Et	Vi	Et	54/0,05		[24]
Et [j]	All	All	All	All	90/0,02		[24]
Et [k]	Vi	Vi	Vi	Vi	100/12		[20]
All	Me	Me	Me	Me	74/11		[24]
All	Ph	Ph	Ph	Ph		167	[24]
n-Bu [l]	Me	Me	Me	Me	89/6		[24]
t-Bu [m]	Me	Me	Me	Me	100/12	35	[24]
Ch	Me	Me	Me	Me	123/0,01	105	[19]
n-Dod	Ph	Ph	Ph	Ph	300/0,05		[24]
Ph	Me	Me	Me	Me	subl. 210/720	252,5	[19]
Ph	Ph	Ph	Ph	Ph		355,5	[19]
Ph	Ph	Ph	Me	Me		181	[19]
Ph	Me	Me	Cl			243–245	[19]
Ph	Me	Me	Cl	Cl		210–215	[19]
α -Naphthyl	Me	Me	Me	Me		253	[19]
β -Naphthyl	Me	Me	Me	Me		237	[19]
β -Naphthyl	Ph	Ph	Ph	Ph		319,5	[19]
Ph	—(CH ₂) ₄ —	—(CH ₂) ₄ —				227	[22]
Ph	H	Me	H	Me	193/0,05	91	[29]
Ph	[n]					322	[22]
3-F—C ₆ H ₄	Ph	Ph	Ph	Ph		312	[19]
4-F—C ₆ H ₄	Ph	Ph	Ph	Ph		323	[19]
2,5-F ₂ —C ₆ H ₃	Ph	Ph	Ph	Ph		326	[22]
2,4-F ₂ —C ₆ H ₃	Ph	Ph	Ph	Ph		338	[22]
3-CF ₃ —C ₆ H ₄	Ph	Ph	Ph	Ph		183–185	[19]
3,5-(CF ₃) ₂ —C ₆ H ₃	Ph	Ph	Ph	Ph		364	[22]
3-Cl—C ₆ H ₄	Ph	Ph	Ph	Ph		262	[19]
3-Br—C ₆ H ₄	Ph	Ph	Ph	Ph		272	[22]
3-Ans	Me	Me	Me	Me		171	[22]
2,4,6-(CH ₃) ₃ —C ₆ H ₂	Me	Me	Me	Me		250	[22]
2-Xe	Me	Me	Me	Me		188	[22]
4-Xe	Me	Me	Me	Me		273–276	[22]
4-Ano	Ph	Ph	Ph	Ph		241	[22]
Me ₃ Si—CH ₂	Me	Me	Me	Me		63–64	[22]
3-C ₆ H ₅ O—C ₆ H ₄	Ph	Ph	Ph	Ph	470/728	169–172	[22]
4-C ₆ H ₅ O—C ₆ H ₄	[o]				425–435/721		[22]
2,6-(C ₆ H ₅ O) ₂ —C ₆ H ₃	Me	Me	Me	Me	315–319/728		[22]
3'-C ₆ H ₅ O—3-C ₆ H ₄ O—C ₆ H ₄	Me	Me	Me	Me		212	[22]

[a] $n_D^{45} = 1,4237$, $d_4^{20} = 0,998$ [12]; [b] $n_D^{20} = 1,4312$ [12]; [c] $n_D^{45} = 1,4360$ [12]; [d] $n_D^{20} = 1,4502$ [12]; [e] $n_D^{20} = 1,4210$ [17, 18], $d_4^{22} = 0,8403$ [19]; [f] $n_D^{20} = 1,4932$ [17, 18]; [g] $n_D^{20} = 1,5460$ [17, 18], $d_4^{24} = 1,0234$ [17, 18]; [h] $n_D^{20} = 1,4250$ [19]; [i] $n_D^{20} = 1,4638$ [24]; [j] $n_D^{20} = 1,4877$ [24]; [k] $n_D^{20} = 1,4745$ [20]; [l] $n_D^{20} = 1,4367$ [24]; [m] $n_D^{20} = 1,4450$ [24]; [n] $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = 4\text{-C}_6\text{H}_5\text{O—C}_6\text{H}_4$; [o] $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = 3\text{-C}_6\text{H}_5\text{O—C}_6\text{H}_4$.

verbindungen der entsprechenden Silane (4) auf ähnlichem Wege dargestellt [19, 20]. Auch die direkte Umsetzung der Dilithiumverbindungen primärer — bevorzugt aromatischer — Amine mit Diorganosiliciumdichloriden kann zur Synthese von (3) herangezogen werden [19].



Speziell zur Gewinnung N-alkylierter und N-arylierter Verbindungen (3) eignet sich die Pyrolyse N-substituierter Di-amino-diorganosilane (5) bei 200–450 °C [19].

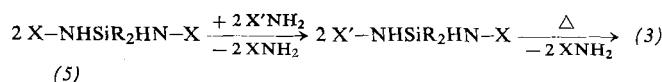


Das Verfahren, bei dem (besonders bei Verwendung von (5) mit $\text{X} = \text{Aryl}$) Ausbeuten von 90% und mehr nicht selten sind, ist beschränkt auf Verbindungen (5), deren Zersetzungspunkt unter dem Siedepunkt liegt. Eine präparative

[19] W. Fink, Helv. chim. Acta 47, 498 (1964).

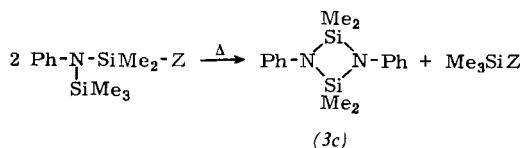
[20] Franz. Pat. 1359379 u. Zusatz-Pat. 85867 (1963 bzw. 1965), Monsanto Company, Erf.: W. Fink.

Variante der Reaktion (c) bedient sich der Umaminierung^[21]; sie wird mit Vorteil angewendet, wenn die Entfernung des (hochsiedenden) Amins schwierig ist^[19, 22].

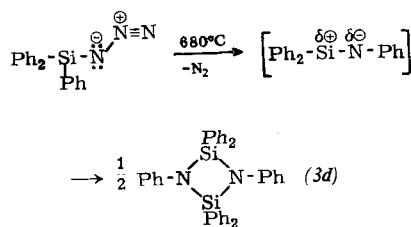


Die Reaktion gelingt nur, wenn $\text{X}'\text{NH}_2$ bei höherer Temperatur als XNH_2 siedet. Tabelle 1 zeigt Beispiele für substituierte Cyclodisilazane.

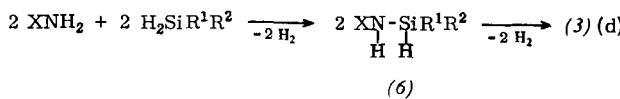
Ebenfalls auf Pyrolyse^[19] beruht die Bildung N-phenylierter Ringe (3c) ($\text{Z}=\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).



Reichle^[23] berichtet über das Auftreten von Hexaphenylcyclodisilazan (3d) bei der Zersetzung von Triphenylsilylazid bei 680°C .

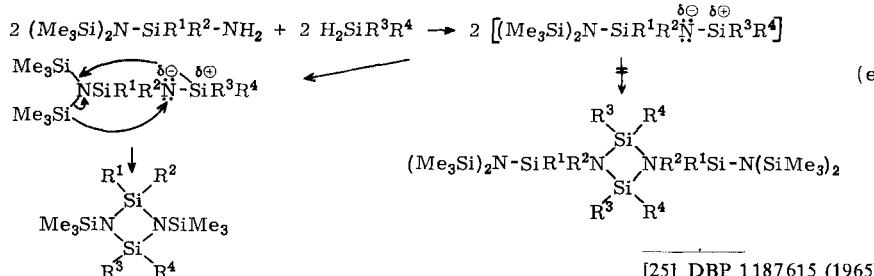


Beträchtliche Anwendungsbreite hat die Silylierung primärer aliphatischer und aromatischer Amine sowie Triorganosilanamine mit Disilananen zu (3) zwischen 0 und 100°C mit Alkalimetallen oder ihren Hydriden als Katalysator [Gleichung (d)]^[24]. Die meist spontan und sehr schnell ablaufenden Reaktionen lassen sich in polarem (Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyäthan, Diäthyläther) und unpolarem (Benzol, Hexan) – oder auch ohne – Lösungsmittel nahezu quantitativ durchführen.



(6)

Die Zwischenstufe (6) kann direkt in die Reaktion eingesetzt werden^[24]. An den beiden Ring-Siliciumatomen ungleich substituierte Verbindungen (3) und Verbindungen mit $\text{X}=\text{Trimethylsilyl}$ sind nach Reaktion (e)



[21] Vgl. [2], S. 369.

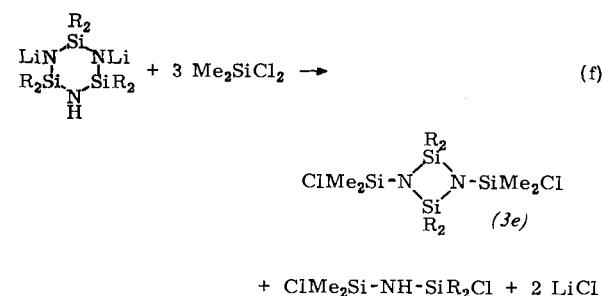
[22] Belg. Pat. 645148 (1964), Monsanto Company, Erf.: W. Fink.

[23] W. T. Reichle, Inorg. Chem. 3, 402 (1964).

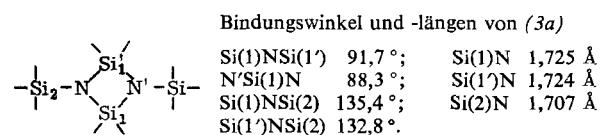
[24] Belg. Pat. 665774 (1965), Monsanto Company, Erf.: W. Fink.

zugänglich, wobei sich das Intermediärprodukt nicht durch Verdoppelung des Moleküls, sondern durch Wanderung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe stabilisiert^[24].

Cyclodisilazane (3e) mit Chlordinethylsilylgruppen an den Stickstoffatomen dienen zum Aufbau linearer Polymerer mit Cyclodisilazaneinheiten in der Ket.e. Die Synthese von (3e) gelingt durch Umsetzung mindestens zweifach metallierter Cyclotri- oder Cyclo-tetrasilazane mit Diorganosiliciumdichloriden^[25], beispielsweise nach Gleichung (f).



Die Struktur von 1,3-Bis-trimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (3a) wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt^[16]: Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ ($a = 6,75 \pm 0,02$, $b = 13,18 \pm 0,04$, $c = 11,22 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 104^\circ 23' \pm 0,5'$, $V = 968,7 \text{ \AA}^3$, $d = 0,998$).



Die SiN-Bindungen im Ring sind kürzer als die im Hexamethylcyclotrisilazan ($1,78 \pm 0,03 \text{ \AA}$)^[26, 27], jedoch etwas länger als die exocyclischen SiN-Bindungen. Das Ringgerüst ist, verglichen mit dem des Hexamethylcyclotrisilazans ($117 \pm 4^\circ$)^[26, 27] oder Octamethylcyclotetrasilazans ($123 \pm 4^\circ$)^[26, 27], sehr stark gespannt. (3a) hat ein planares SiN-Gerüst. Durch Protonenresonanz-Messungen wird dies bestätigt^[28]. Sie zeigen ungewöhnlich starke π -Bindungsanteile der exocyclischen SiN-Bindungen.

Die Deformierung des Stickstoffvalenzwinkels in Cyclodisilazanen auf angenähert den Winkel zwischen reinen p-Orbitalen macht sich in einer von (3b) nach (3a) zunehmenden Schwächung der SiN-Ringbindung bemerkbar^[18, 28]. In gleicher Richtung sollte deren Reaktivität zunehmen. Es ist jedoch umgekehrt:

Während Hexamethylcyclodisilazan (3b) leicht der Solvolyse unterliegt^[18], ist (3a) gegen Wasser und Alkali beständig^[29]. Die Stabilität der Cyclodisilazane gegen-

[25] DBP 1187615 (1965), Monsanto Company, Erf.: W. Fink.

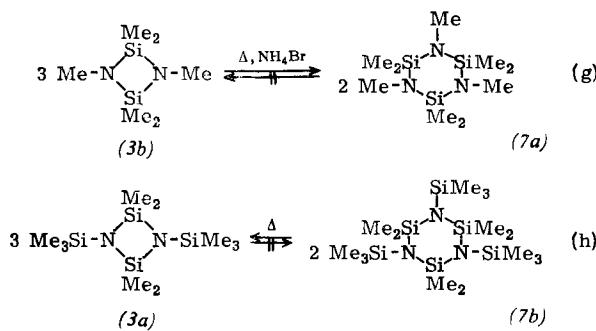
[26] M. Yokoi u. K. Yamasaki, J. Amer. chem. Soc. 75, 4139 (1953).

[27] M. Yokoi, Bull. chem. Soc. Japan 30, 100 (1957); Chem. Abstr. 51, 13485 (1957).

[28] H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 (1963).

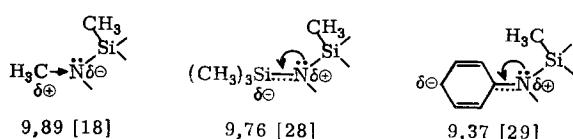
[29] W. Fink, unveröffentlicht.

über Säuren nimmt (bei $R=CH_3$) in der Reihe $X=$ Alkyl <Trimethylsilyl<Aryl zu. Große Reste am Silicium erschweren die Hydrolyse zusätzlich. Die von *Lienhard* und *Rochow*^[17, 18] an (3b) (und anderen N-methylierten Cyclodisilazanen) katalytisch und quantitativ durchgeführte Ringerweiterung zum sechsgliedrigen Ring (7) (Gleichung (g)) ist bei (3a) sowie den am Stickstoff phenylierten Verbindungen nicht möglich.



Während (3a) mit Ammoniumbromid nicht reagiert, setzen sich N-phenylierte Cyclodisilazane erst über 400 °C und dann nur sehr zögernd zu uneinheitlichen Produkten um, jedoch nicht zum Trimeren^[29]. Dagegen tendieren in 1,3,5-Stellung tris-trimethylsilylierte Cyclotrisilazane wie (7b) zwischen 400 und 425 °C zur Ringkontraktion nach (h), die sich bei 1,3,5-trimethylierten Cyclotrisilazanen wie (7a) auch bei 450 °C nicht erzwingen lässt.

Die Stabilitätsunterschiede der Cyclodisilazan-Typen lassen sich auf der Basis der unterschiedlichen Elektronendichtheverteilung diskutieren (Schema 1). Die Elektronen des Silazanstickstoffs sind teilweise delokalisiert. Die starke Deformation des SiNSi-Valenzwinkels in den kleinen Ringen führt dazu, daß die Elektronendichte am Stickstoff größer als in den offenkettigen Silazanen wird. Ein Substituent am Stickstoff kann nun durch einen induktiven Effekt die Elektronendichte weiter erhöhen oder aber auch erniedrigen, wie die



Schema 1. Vergleich der τ -SiCH₃-Werte (Zahlen unter den Formeln) im ¹H-NMR-Spektrum von Si-Methyl-Cyclodisilazanen.

τ -Werte der Ringe zeigen. Normalerweise verlaufen Reaktionen an der SiN-Bindung, z. B. die Hydrolyse, über die Protonierung des Stickstoffs, die umso leichter erfolgt, je nucleophiler dieser ist. Nun ändert sich die Richtung des von den exocyclischen Gruppen ausgeübten I-Effektes in der Reihe + H, CH₃, (CH₃)₃Si, C₆H₅ – wobei in gleicher Richtung die Elektronendichte am Stickstoff herabgesetzt, seine Basizität vermindert und die Stabilität der Cyclodisilazane gegen elektrophilen Angriff erhöht wird. Gleichsinnig ist die Abnahme des SiN(Ring)-d_πp_π-Bindungscharakters, wie aus den τ -Werten für SiCH₃ ersichtlich ist.

N-phenyl- und N-trimethylsilylsubstituierte Cyclodisilazane sind thermisch überraschend stabil. Sie neigen selbst bei 450 °C nicht zum merklichen Abbau des SiN-Gerüstes^[30].

[30] I. B. Johns, persönliche Mitteilung.

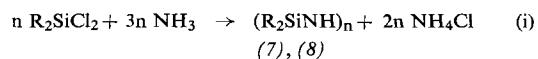
(SiMe ₂ —NSiMe ₃) ₂ (3a)	503	(SiMe ₂ —NPh) ₂ (3c)	481	(SiPh ₂ —NPh) ₂ (3d)	455
(SiMe ₂ —NSiMe ₃) ₃ (SiMe ₂ —NH) (8a)	438	(SiMe ₂ —NSiMe ₃) ₃ (7b)	418		
(SiMe ₂ —NSiMe ₃) ₂ (SiMe ₂ —NH) (7c)	417	[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ SiMe ₂ ≈ 345			

Schema 2. Vergleich der thermischen Stabilitäten einiger cyclischer und linearer Silazane (unter den Formeln ist die Zersetzungstemperatur [°C] bei einer Zersetzungsgeschwindigkeit von 1%/Std. angegeben).

1.2. Cyclotrisilazane und Cyclotetrasilazane

1.2.1. Darstellung durch Ammonolyse

Der klassische Weg der Silazanbildung, die Ammonolyse der Silicium-Halogen-Bindung, führt bei Verwendung difunktioneller Halogensilane (-bevorzugt Chlorsilane-) überwiegend zu weitgehend spannungsfreien sechs- ($n=3$) und achtgliedrigen ($n=4$) Silazanringen (7) bzw. (8).



Die Ausbeuten an (7) und (8) werden durch Abtrennung der Ammoniumsalze mit wäßrigem Alkali nahezu quantitativ^[31–35]. Beispiele für Cyclotri- und Cyclotetrasilazane sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Ob

Tabelle 2. Cyclotri- (7), ($n=3$) und Cyclotetrasilazane (8), ($n=4$) ($RR_2Si—NH$)_n.

R	R ¹	K _p [°C/Torr]	F _p [°C]	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Lit.
n = 3						
Me	Me	188/756	-10	1,4448	0,9196	[37, 54–57, 65]
Et	Et	150/10	-41	1,4670	0,9287	[55, 58, 52, 66]
n-Bu	n-Bu	193/2		1,4654	0,8912	[40]
Ph	Ph		214			[59]
MeO	MeO [a]	185/10	186		1,021	[60, 51]
EtO	EtO	220/10	89			[60, 51]
i-PrO	i-PrO	147/4				[44, 45]
n-BuO	n-BuO	250/12				[61]
t-BuO	t-BuO		190			[42, 43, 46]
ChO	ChO		65–70			[51]
H	Et	62/0,5		1,4700	0,9596	[38]
Me	Et	115/3		1,4564		[62]
Me	Br—CH ₂ —CH ₂	80/1 (Zers.)		1,5462		[63]
Me	Ph	240/5	113			[53, 62, 64]
Me	MeO	115/1,5	217			[51]
Me	EtO		101			[51]
Me	i-PrO		45			[51]
Me	t-BuO		44			[51]
Me	PhO		95			[51]
Me	ChO		77			[51]
Ph	MeO		157			[51]
Me	CF ₃ —CFH—CF ₂	115–130/1		1,3762	1,4079	[47]
MeO	Vi		159			[51]
Me	Vi	65/1		1,4820	0,9662	[34, 48]
Me	All	95/1		1,4872	0,9528	[34]
n = 4						
Me	Me	225/756	97			[37, 54–57]
Et	Et	192/10	16	1,4769	0,9521	[37, 54, 55]
i-PrO	i-PrO	191/2				[44, 45]
PhO	PhO		130			[44]
Me	H	54/1		1,4780	1,0069	[38]
Et	H	102/0,5		1,4810	0,9767	[38]
Me	Vi	103/1		1,4980	0,9979	[48]

[a] d₄¹⁵ statt d₄²⁰ angegeben.

[31] D. Ya. Zhinkin, E. A. Semenova u. N. V. Markova, Plast. Massen (russ.) 1962, Nr. 8, S. 18; Chem. Abstr. 58, 7863 (1963).

[32] UdSSR-Pat. 140430 (1961), Erf.: D. Ya. Zhinkin, E. A. Semenova u. N. V. Markova; Chem. Abstr. 56, 10190 (1962).

tri- oder tetramere Cyclosilazane, Gemische beider, Polysilazane, Silandiamine oder Diaminodisilazane gebildet werden, hängt von den Substituenten R und den Reaktionsbedingungen ab.

Aus Diorganosiliciumdichloriden $RR^1\text{SiCl}_2$ mit $R=R^1=\text{H}$ werden nach (i) nur Polysilazane erhalten^[36]; bei $R=\text{H}$, $R^1=\text{CH}_3$ treten neben Polysilazanen auch cyclische Silazane auf^[37], während die Kombination $R=\text{H}$, $R^1 > \text{CH}_3$ sowohl Cyclotri- als auch Cyclotetrasilazane liefert^[38, 39]. Eine tert.-Butylgruppe (bei $R^1 > \text{H}$)^[40] oder zwei α -Naphthyl-,^[41] tert.-Butoxy-,^[42, 43] i-Propoxy-,^[44] oder Phenoxy-Reste^[45] unterstützen die Silandiamin-^[42, 43] und Diamino-disilazanbildung^[42, 44], die offenbar jedoch nicht ausschließlich sterisch bedingt zu sein scheint, wie die Isolierung eines Diamino-disilazans mit $R=\text{CH}_3$, $R^1=\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CF}_2$ andeutet^[47]. Außer beim sehr stabilen Di-tert.-butyldiaminosilan^[40] können jedoch Cyclisierungen dieser Zwischenstufen thermisch^[44, 45] oder mit sauren Katalysatoren (z. B. Ammoniumsulfat)^[43, 46] erzwungen werden.

Cyclotri- und -tetrasilazane (7) und (8) mit vinyl-^[34, 48, 51] oder allyl-substituiertem^[34, 49] Silicium lassen sich ebenfalls nach (i)^[34, 48, 50] oder durch Coammonolyse (j) von Vinyl- bzw. Allyldichlorsilanen mit Diorganodichlorsilanen synthetisieren (eine Technik, die vor allem von russischen Arbeitskreisen zur Darstellung gemischt substituierter Cyclotrisilazane^[52, 53] entwickelt wurde^[48-50]). Zur Polymerisation – sie gelingt vor allem bei den Vinylverbindungen – kann Di-tert.-butylperoxid verwendet werden.

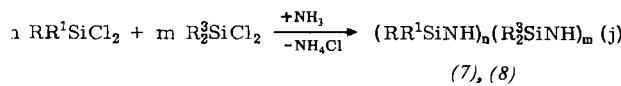


Tabelle 3 gibt Beispiele für die Verbindungen (7) und (8) ($n+m=3$ oder 4).

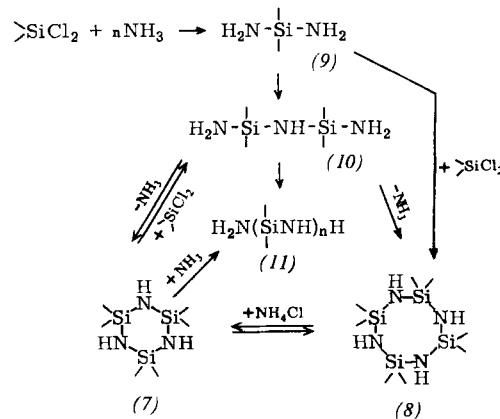
- [33] U. Wannagat, E. Bogusch u. P. Geymayer, *Mh. Chem.* 95, 801 (1964).
- [34] D. Ya. Zhinkin, N. V. Markova u. M. V. Sobolevskii, *J. allg. Chem. (russ.)* 33, 1293 (1963); *Chem. Abstr.* 59, 11549 (1963).
- [35] K. Rühlmann, *Angew. Chem.* 74, 468 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 400 (1962); *Liebigs Ann. Chem.* 657, 1 (1962); DDR-Pat. 22194 (1961); *Chem. Abstr.* 58, 4598 (1963).
- [36] A. Stock u. K. Somiesky, *Chem. Ber.* 54, 740 (1921).
- [37] S. D. Brewer u. C. P. Haber, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 3888 (1948).
- [38] E. A. Semenova, D. Ya. Zhinkin u. K. A. Andrianov, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser.* 1962, 269; *Chem. Abstr.* 57, 15140 (1962).
- [39] Brit. Pat. 881178 (1959), Imperial Chemical Industries, Erf.: W. St. Lindsay; *Chem. Abstr.* 56, 7357 (1962).
- [40] L. H. Sommer u. L. J. Tyler, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 1030 (1954).
- [41] V. S. Chugunov, *J. allg. Chem. (russ.)* 23, 777 (1953); *Chem. Abstr.* 48, 4461 (1954).
- [42] E. Larsson u. B. Smith, *Svensk kem. Tidskr.* 62, 141 (1950); *Chem. Abstr.* 45, 2858 (1950).
- [43] C. S. Miner jr., L. A. Bryan, R. P. Holysz u. G. W. Pedlow, *Ind. Engng. Chem.* 39, 1368 (1947).
- [44] R. Schwarz u. F. Weigel, *Z. anorg. allg. Chem.* 268, 291 (1951).
- [45] DBP 901174 (1954), Siemens-Schuckert, Erf.: F. Weigel u. K. Knoll.
- [46] P. D. George, L. H. Sommer u. F. C. Whitmore, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 6308 (1953).
- [47] D. Ya. Zhinkin u. G. N. Malnova, *J. allg. Chem. (russ.)* 34, 1477 (1964); *Chem. Abstr.* 61, 5683 (1964).
- [48] K. A. Andrianov, I. Haiduc u. L. M. Khananashvili, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 150, 93 (1963); *Chem. Abstr.* 59, 7551 (1963).

Tabelle 3. Cyclotri- (7), $n+m=3$ und Cyclotetrasilazane (8), $n+m=4$ ($\text{RR}^1\text{SiNH})_n(\text{R}_2^3\text{SiNH})_m$.

R	R^1	R^3	n	m	$K_p [\text{°C}/\text{Torr}]$	n_{D}^{20}	d_4^{20}	Lit.
Me	Me	Et	2	1	58–59/1	1,4540	0,9291	[52]
Et	Et	Me	2	1	78–80/1	1,4630	0,9381	[52]
Me	Ph	Me	1	2	111/3			[53]
Me	Ph	Me	2	1	170–172/2			[53]
Me	Vi	Me	2	1	58–60/1	1,472	0,9605	[49, 48, 50]
Me	Vi	Me	1	2	50–53/1	1,469	0,9563	[49, 48, 50]
Me	Vi	Et	2	1	84–86/1	1,4742	0,9515	[50]
Me	Vi	Et	1	2	105–107/1	1,4706	0,9432	[50]
Me	All	Me	1	2	59–62/1	1,459	0,9249	[49]
Me	All	Me	2	1	78–80/1	1,475	0,9435	[49]
Me	Vi	Me	2	2	[a]			[50]

[a] $F_p = 63–64 \text{ °C}$.

Die Cyclosilazanbildung nach den Gleichungen (i) und (j) ist undurchsichtig und läuft wahrscheinlich über eine Reihe simultaner Reaktionen und Gleichgewichte ab^[67].

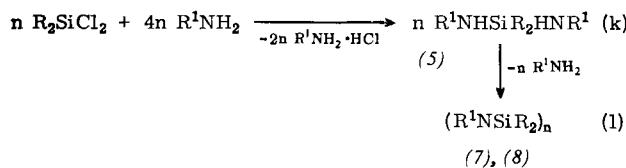


- [49] D. Ya. Zhinkin, N. V. Markova u. M. V. Sobolevskii, *J. allg. Chem. (russ.)* 33, 2638 (1963); *Chem. Abstr.* 60, 540 (1964).
- [50] K. A. Andrianov, I. Haiduc, L. M. Khananashvili u. M. B. Lotarev, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser.* 1963, 948; *Chem. Abstr.* 59, 7552 (1963).
- [51] U. Wannagat u. P. Geymayer, unveröffentlicht.
- [52] D. Ya. Zhinkin, N. V. Markova u. M. V. Sobolevskii, *J. allg. Chem. (russ.)* 32, 2652 (1962); *Chem. Abstr.* 58, 9114 (1963).
- [53] K. A. Andrianov u. G. Ya. Rumba, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser.* 1963, 290; *Chem. Abstr.* 58, 13980 (1963).
- [54] Brit. Pat. 650822 (1951), British Thomson-Houston; *Chem. Abstr.* 46, 2564 (1952).
- [55] US-Pat. 2462635 (1949), Erf.: C. P. Haber; *Chem. Abstr.* 43, 5033 (1949).
- [56] E. Larsson u. B. Smith, *Acta chem. scand.* 3, 486 (1949).
- [57] R. C. Osthoff u. S. W. Kantor, *Inorg. Syntheses* 5, 61 (1957).
- [58] W. DeMan, J. van Steenis u. H. I. Waterman, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 67, 864 (1948).
- [59] E. Larsson u. L. Bjellerup, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 995 (1953).
- [60] L. Rosnati, *Gazz. chim. ital.* 78, 516 (1948).
- [61] E. Larsson, *Acta chem. scand.* 8, 1084 (1954).
- [62] K. Hizawa u. E. Nojimoto, *J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi)* 59, 1445 (1956); *Chem. Abstr.* 53, 4176 (1959).
- [63] W. Simmler, H. Walz u. H. Niederprüm, *Chem. Ber.* 96, 965 (1963).
- [64] Th. W. Ray u. R. E. Burks jr., *Annual Rep., Southern Research Institute*, Birmingham, Alabama, 20, Febr. 1961, S. 30.
- [65] US-Pat. 2553314 (1951), Erf.: C. P. Haber; *Chem. Abstr.* 45, 6777 (1951).
- [66] US-Pat. 2564674 (1951), Erf.: N. D. Cheronis; *Chem. Abstr.* 45, 10675 (1951).
- [67] Vgl. [2], S. 366.

Bekannt sind die Zwischenstufen (9) bis (11) und deren Kondensation zu (7) und (8)^[43-46], ebenso Kondensationen zwischen Halogensilanen und Silanaminen^[69]. Eine Reaktion von Diorganodichlorsilan mit (9) oder (10) zum Tetra- oder Trimeren ist nicht auszuschließen. Die Rückreaktion von R_2SiCl_2 mit (7), die zum Gleichgewicht zwischen Cyclotrisilazan und längerkettigen, an den Endgruppen dimethylchlorisylsubstituierten Silazanen führt^[70], Gleichgewichte zwischen Cyclotri- und Cyclotetrasilazanen^[71], sowie die Ringöffnung von (7) unter dem Einfluß von Ammoniak und Bildung von (11) sind möglich^[68]. Die Richtung der Reaktion wird sehr stark von den Reaktionsbedingungen beeinflußt.

1.2.2. Darstellung durch Aminolyse

Die Aminolyse von R_2SiCl_2 mit primären Aminen verläuft nicht zu Cyclotri- und Cyclotetrasilazanen mit alkyl- oder arylsubstituiertem Stickstoff. Die Reaktionen bleiben hier meistens auf der Stufe der N-substituierten Diamino-diorganosilane (5) stehen.



Die Darstellung von (7) und (8) nach (k) und (l) gelingt bei Reaktionen von RR^1SiCl_2 mit $R=H$, $R^1=CH_3$, C_2H_5 ^[72] oder NHC_2H_5 ^[73] mit Methyl- oder Äthylamin. *Andrianov* et al.^[76] erhielten auch bei tiefen Temperaturen ($-30^\circ C$) die Verbindungen (7) und (8). Längeres Erhitzen von (5) mit überschüssigem Diorganodichlorsilan ist wenig ergiebig^[74] und führt, wie am Nonamethylcyclotrisilazan (7a) gezeigt wurde, lediglich zum Gleichgewicht zwischen cyclischen und linearen Silazanen^[75] [vgl. Gleichung (q)]. Die Cyclisierung von (5) vorwiegend zu (7) gelingt in manchen Fällen bei höheren Temperaturen unter Druck (mit mäßigen Ausbeuten)^[77]. Zweckmäßig erzwingt man den Ringschluß durch Erhitzen von (5) mit sauren Katalysatoren wie Ammoniumsalzen^[77-79] [Gleichung (l)]. Die Ausbeuten

- [68] G. Redl u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 76, 650 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 516 (1964).
- [69] K. A. Andrianov u. A. M. Kononov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 156, 858 (1964); Chem. Abstr. 61, 7039 (1964).
- [70] K. Moedritzer u. J. R. Van Wazer, 144th Meeting, Amer. chem. Soc. 1963, Referateband S. 6 K.
- [71] K. A. Andrianov u. G. Ya. Rumba, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 145, 1049 (1962); Chem. Abstr. 58, 2467 (1963).
- [72] E. A. Semenova, D. Ya. Zhinkin u. K. A. Andrianov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1962, 2036; Chem. Abstr. 58, 9114 (1963).
- [73] Z. I. Sergeeva u. Chiang-Lang Hsieh, J. allg. Chem. (russ.) 32, 1987 (1962); Chem. Abstr. 58, 4594 (1963).
- [74] Siehe [64], S. 23.
- [75] J. R. Van Wazer u. K. Moedritzer, J. physic. Chem. 41, 3122 (1964).
- [76] K. A. Andrianov, T. V. Vasil'eva u. A. A. Minaeva, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1963, 2227, Chem. Abstr. 60, 9307 (1964).
- [77] E. W. Abel u. R. P. Bush, J. inorg. nuclear Chem. 26, 1685 (1964).
- [78] L. Tansjö, Acta chem. scand. 14, 2097 (1960).
- [79] L. W. Breed u. R. L. Elliott, Inorg. Chem. 3, 1622 (1964).

hängen stark von sterischen Faktoren ab. Sie nehmen ab mit steigender Raumbeanspruchung der Substituenten an Silicium und Stickstoff. Der Einfluß der Stickstoffsubstituenten dominiert (z.B. bei (5) mit $R=CH_3$: $R^1=CH_3 = 93\%$, $C_2H_5 = 66\%$, $CH_2=CH-CH_2 = 21\%$, $C_6H_5-CH_2 = 19\%$, $C_6H_5 = 0\%$ (7) oder (8)^[79]). Beispiele für N-alkylsubstituierte Cyclotri- und Cyclo-tetrasilazane findet man in Tabelle 4.

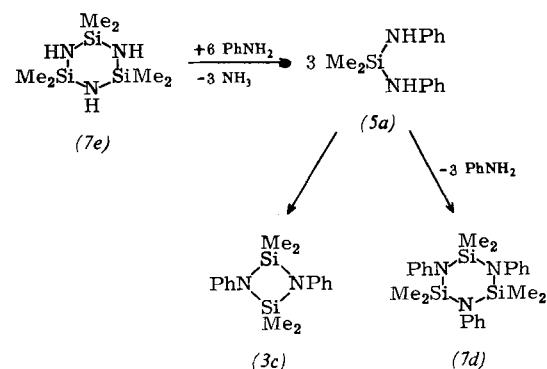
Tabelle 4. N-alkylsubstituierte Cyclotri- (7) ($n=3$) und Cyclotetrasilazane (8) ($n=4$) ($R^1R^2Si-N-X_n$).

X	R ¹	R ²	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	n _D ²⁰	Lit.
n = 3						
Me	Me	Me	91/12	36	1,4600 ²⁰	[74, 77, 79, 85]
Me [a]	Me	Et	98/1		1,4795 ²⁷	[76, 77, 79]
Me	Me	All	82-85/0,1			
Et	Et	Me		167-169		[79]
Me	Ph	Ph		219-221		[79]
Me	Me	Be		57-60		[79]
Me	Vi	Me	110-113/4		1,4783 ²⁷	[79]
Me [b]	H	Me	56/5		1,4580 ²⁰	[72]
Et [c]	H	Me	74/1,5		1,4680	[72]
NHET [d]	H	Et	93-97/9-11		1,4472	[73]
Me	Me	NHMe		136-138		[78]
Me	Et	NHMe		189-192		[78]
Me	n-Pr	NHMe		69-70		[78]
n = 4						
Me [e]	H	Me	88/2		1,4810	[72]
Et [f]	H	NHET	120-122/10-11		1,4527	[73]

$d_4^{20} = [a] 0,9162$ [76]; [b] 0,9297 [72]; [c] 0,9324 [72]; [d] 0,9229 [73]; [e] 0,9776 [72]; [f] 0,9231 [73].

Während die Thermolyse von (5) ohne Katalysator zu viergliedrigen Silazanringen führt [vgl. Gleichung (c)], verläuft sie mit Katalysator zum sechs- oder achtgliedrigen Ringsystem (wenn man die Pyrolyse von N-arylsubstituiertem (5) ausnimmt, die in beiden Fällen Cyclodisilazane liefert [*] [79, 29]). Man hat es also in

[*] Andrianov und Rumba [80, 81] berichteten über die Isolierung von 2,4,6-Hexamethyl-1,3,5-triphenyl-cyclotrisilazan (7d) ($F_p = 247-248^\circ C$) bei Uraminierungen von Hexamethylcyclotrisilazan (7e) oder Octamethylcyclotetrasilazan (8b) mit Anilin.



Sie nehmen den vollständigen Abbau z.B. von (7e) zu (5a) und dessen Kondensation zu (7d) an. IR-Spektrum und Debyeogram der nach Gleichung (c) [Verbindung (3c)] und Transaminierung erhaltenen Produkte [Verbindung (7d)], sowie die auf röntgenographischem Wege ermittelten Molgewichte [82] [(7d) und (3c)]: Raumgruppe 61 Pbca (orthorhombisch), $a = 11,65$, $b = 8,60$, $c = 16,88 \text{ \AA}$; $d = 1,2$, $M = 298$ sind jedoch identisch.

[80] K. A. Andrianov u. G. Ya. Rumba, J. allg. Chem. (russ.) 32, 1993 (1962); Chem. Abstr. 58, 4592 (1963).

[81] K. A. Andrianov u. G. Ya. Rumba, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 145, 1049 (1962); Chem. Abstr. 58, 2467 (1963).

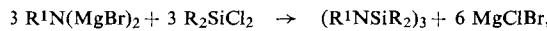
[82] J. J. Daly, persönliche Mitteilung.

der Hand, die Richtung der Reaktion durch Katalysatorzusatz festzulegen.

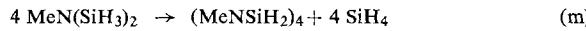
Da N-alkylsubstituierte Cyclodisilazane katalytisch zu Cyclotrisilazanen umgelagert werden können [vgl. Gleichung (g)], darf man annehmen, daß die katalytische Kondensation von (5) über primär gebildete Cyclodisilazane führt, die (mit Ausnahme der N-Phenyl-Verbindungen, die nicht umgelagert werden) sekundär unter dem Einfluß des Katalysators Ringerweiterung zum Trimeren (7) erleiden.

1.2.3. Andere Darstellungsmethoden

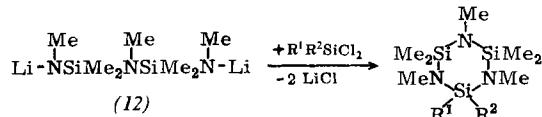
Weitere Darstellungsmöglichkeiten für das Cyclotri- oder Cyclotetrasilazangerüst sind die Umsetzung von Aminogriagnard-Verbindungen mit Dichlorsilanen^[77]



die Kondensation von Methylsilylamin bei 400 °C^[84]

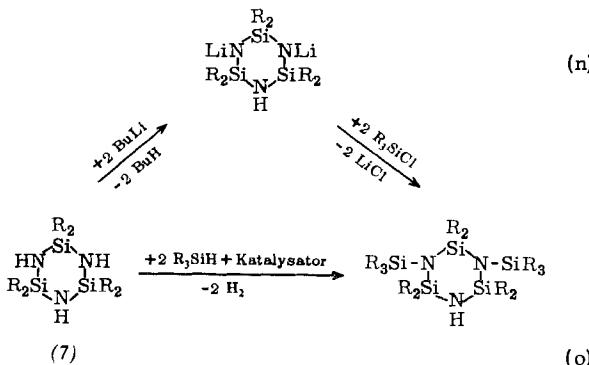


sowie die Umsetzung von N-(Triäthoxysilyl)anilin mit Magnesium/Tetraäthoxysilan^[83]. Lienhard und Rochow^[85] bauten N-methylierte Cyclotrisilazane über Dilithium-bis-methylaminopentamethyldisilazan (12) auf.



R ¹	R ²	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]
Me	Me	91/12	36
Me	Ph	125–127/3	
Ph	Ph	165–167/4	62–64
Cl	Cl	86–88/4	55–58
Ph	Cl	136–142/4	39

N-Triorganosilylsubstituierte Cyclotri- und Cyclotetrasilazane lassen sich über die thermisch recht beständigen, jedoch sauerstoffempfindlichen, ein- bis vierfach metallierten Cyclosilazane und deren Reaktion mit Triorgano-



[83] US-Pat. 3 054 818 (1962), Union Carbide Corp., Erf.: E. J. Pepe u. B. Kanner; Chem. Abstr. 58, 8968 (1963).

[84] B. J. Aylett, G. M. Burnett, L. K. Peterson u. N. Ross, Soc. chem. Ind. (London) Monograph 13, 5 (1961).

[85] K. Lienhard u. E. G. Rochow, Z. anorg. allg. Chem. 331, 307 (1964).

chlorsilan erhalten^[15, 86, 87], etwa nach Reaktion (n) (für Cyclotrisilazane formuliert).

Die Metallierung von Cyclotri- und Cyclotetrasilazanen gelingt mit Butyllithium^[15, 86], Natrium/Styrol^[87], Kaliumamid/NH₃ flüssig, Natriumamid/Benzol^[88], Natrium-bis-trimethylsilylamid^[89] oder bei (7) mit R=C₆H₅ direkt mit Kalium^[90].

Ein- und zweifache Silylierungen von (7) und (8) verlaufen sehr leicht und mit guten Ausbeuten. Dreifache Silylierungen bereiten Schwierigkeiten; sie verlaufen unvollständig^[(7)] und zögernd. Die Ausbeuten sind außerdem durch lithium-chlorid-katalysierte, wahrscheinlich sterisch begünstigte Fragmentierungen herabgesetzt. Bei der vollständigen Silylierung von Cyclotetrasilazanen entstehen nur silylierte Cyclodisilazane (3)^[15].

Die Einführung von Triorganosilylgruppen in (7) und (8) (die auch mit Triorganosilanen und Natrium oder Kalium – oder deren Hydriden – mit guten Ausbeuten möglich ist^{[29] [Gl. (o)]}) bewirkt – besonders bei den trimethylsilylsubstituierten Verbindungen – starke Depression des Schmelzpunktes und, vor allem bei den zweifach silylierten Verbindungen, einen sprunghaften Anstieg der Beständigkeit des Ringgerüstes gegen Hydrolyse und Erhitzen.

Erwähnt sei noch die Isolierung von Octachlor-1,3,5,7-tetrakis-trichlorsilyl-cyclotetrasilazan aus den Produkten der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Ammoniak bei 825 °C^[10] sowie die Darstellung des Cyclotrisilazans (H₃Si–N–SiH₂)₃^[91] durch Kondensation von Trisilylamin in flüssiger Phase nach Reaktion (m) oder durch Umsatz von Monochlorsilan mit Ammoniak. Tabelle 5 zeigt Beispiele für (R₂Si–N–SiR₃)₃ oder 4.

Tabelle 5. N-Trialkylsilylierte und N-trichlorsilylierte Cyclotri- und Cyclotetrasilazane (R₂Si–N–SiR₃)_n.

Verbindungen	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	n _D ^T	Lit.
(Me ₂ SiNH) ₂ (Me ₂ SiNSiMe ₃)	112/10		1,459 ⁶²⁶	[87]
(Ph ₂ SiNH) ₂ (Ph ₂ SiNSiMe ₃)	293–300/1	156 [a]	1,4420 ²⁰	[15]
(Me ₂ SiNH) (Me ₂ SiNSiMe ₃) ₂	81/2	–74	1,4420 ²⁰	[15]
(Et ₂ SiNH) (Et ₂ SiNSiMe ₃) ₂	333/720	–65	1,4751 ²⁰	[86]
(Me ₂ SiNH) (Me ₂ SiNSiEt ₂ Me) ₂	248/0,04	66	1,5621 ²⁰	[24]
(Me ₂ SiNSiMe ₃) ₃	143/0,09	–43	1,4823 ²⁰	[86, 15]
(Et ₂ SiNSiMe ₃) ₃	359–362/720	–35	1,4868 ²⁰	[86]
(Cl ₂ SiNSiCl ₃) ₄	103/2	≈ 50		[10]
(Me ₂ SiNH) ₃ (Me ₂ SiNSiMe ₃)	108/1,5	–17	1,4613 ²⁰	[15]
(Me ₂ SiNH) ₂ (Me ₂ SiNSiMe ₃) ₂	122–124/3	–32	1,4497 ²⁰	[15]
(Me ₂ SiNH) (Me ₂ SiNSiMe ₃) ₃	133/3	–55	1,4582 ²⁰	[15]

[a] R. E. Burks jr., persönliche Mitteilung.

1.2.4. Struktur der Cyclotri- und Cyclotetrasilazane

Hexamethylcyclotrisilazan (7e) hat nach Elektronenbeugungsmessungen^[26, 27] ein gewelltes Ringgerüst (SiN = 1,78 ± 0,03 Å, SiC = 1,87 ± 0,05 Å, SiNSi = 117 ± 4°, NSiN = 111 ± 5°). Aus IR-Messungen wurde dagegen eine planare Konfiguration hergeleitet^[92]. Berechnungen der

[86] W. Fink, Angew. Chem. 73, 467 (1961).

[87] L. W. Breed u. R. L. Elliott, Inorg. Chem. 2, 1069 (1963).

[88] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

[89] U. Wannagat u. S. Surjosabandoro, unveröffentlicht.

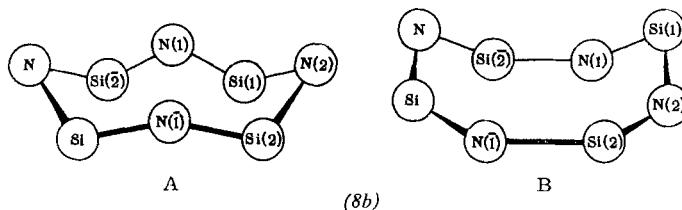
[90] Th. W. Ray u. R. E. Burks jr., Report 28, Southern Research Institute, Birmingham, Alabama, 14. Juni 1963.

[91] R. Schaeffer, L. Ross, M. Thompson u. R. Wells, US-Dept. Comm. Office Tech. Serv. AD 263749 (1960); Chem. Abstr. 57, 16120 (1962).

[92] H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 298, 223 (1959).

SiNSi-Winkel in (7e) ($118,5^\circ$)^[41] scheinen die Ergebnisse der Elektronenbeugungsmessungen zu bestätigen^[93].

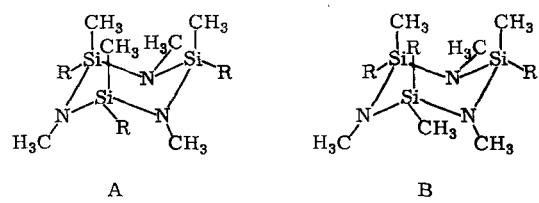
Eine sehr sorgfältige Röntgenstrukturanalyse wurde am Octamethylcyclotetrasilazan (Me_2SiNH_4) (8b) durchgeführt^[94]. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2/c$ in „Sessel“ (A)- und „Wannen“ (B)-Form (im Verhältnis 1:1 im Kristall).



Si(1)N(1)	1,788 Å	Si(1)N(1)	1,708 Å
Si(1)N(2)	1,746 Å	Si(1)N(2)	1,741 Å
Si(2)N(2)	1,734 Å	Si(2)N(2)	1,687 Å
Si(2)N(1)	1,727 Å	Si(2)N(1)	1,750 Å
Si(1)N(1)Si(2)	$132,4^\circ$	Si(1)N(1)Si(2)	$130,1^\circ$
Si(1)N(2)Si(2)	$132,3^\circ$	Si(1)N(2)Si(2)	$133,1^\circ$
N(1)Si(1)N(2)	$112,5^\circ$	N(1)Si(1)N(2)	$110,3^\circ$
N(2)Si(2)N(1)	$110,5^\circ$	N(2)Si(2)N(1)	$110,3^\circ$

Yokoi und Yamasaki^[26, 27] bestimmten den SiNSi-Winkel in (8b) zu $123 \pm 4^\circ$ (Elektronenbeugung).

Hexamethyl-2,4,6-triphenyl- (7f) und Hexamethyl-2,4,6-tri-p-anisylycyclotrisilazan (7g) treten – analog den strukturell ähnlichen Silicium/Schwefel- und Silicium/Sauerstoff-Cyclen^[95–97] – in je zwei Strukturisomeren auf, für welche (aus den Daten der Protonenresonanz) die Formen A und B abgeleitet wurden^[79].



(7f) $\text{Fp} = 153\text{--}154^\circ\text{C}$ $\text{Fp} = 84\text{--}88^\circ\text{C}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$
 (7g) $\text{Fp} = 176\text{--}177^\circ\text{C}$ $\text{Fp} = 114\text{--}116^\circ\text{C}$; $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

Die IR-Gerüst-Valenzschwingung $\nu_{\text{as}}\text{-SiNSi}$ in N-unsubstituierten^[46, 48, 92, 98] und substituierten^[79, 85] tri- und tetrameren Cyclosilazanen liegt ähnlich wie die in Disilazanen^[99] bei $925\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ mit leichtem Frequenzanstieg beim Übergang von tri- zu tetrameren und N-unsubstituierten zu N-substituierten Cyclen. $\nu_{\text{sym}}\text{-SiNSi}$ findet sich bei $618\text{--}620\text{ cm}^{-1}$. Am Stickstoff silylierte oder alkylierte Cyclotrisilazane zeigen starke IR-Absorption zwischen 1005 und 1055 cm^{-1} ^[15, 79, 87], die bisher nicht zugeordnet werden konnte. (NMR-Spektren von Hexamethylcyclotrisilazan siehe^[100].)

[*] Zur Berechnung dieses Winkels diente eine Beziehung für nicht lineare Dreimassenmodelle (vgl. G. Herzberg: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand, Princeton 1959, S. 168).

[93] C. Krüger u. E. G. Rochow, Inorg. Chem. 2, 1295 (1963).

[94] G. S. Smith u. L. E. Alexander, Acta crystallogr. 16, 1015 (1963).

[95] R. N. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 70, 1115 (1948).

[96] V. Chvalovsky u. V. Bazant, Chem. Listy 49, 894 (1955).

[97] E. Campagne, N. F. Chamberlain u. B. E. Edwards, J. org. Chemistry 27, 135 (1962).

[98] G. V. Tsitsishvili, G. D. Bagratishvili, K. A. Andrianov, L. M. Khananashvili u. M. L. Kantariya, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1962, 1197; Chem. Abstr. 58, 2026 (1963).

[99] R. Fessenden, J. org. Chemistry 25, 2191 (1960).

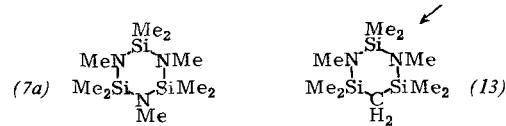
[100] G. R. Holzmann, P. C. Lauterbur, H. J. Anderson u. W. Koth, J. chem. Physics 25, 172 (1956).

Dipolmessungen an (7e) sowie die Bestimmung elektrischer Eigenschaften führten Osthoff und Kantor^[57] durch. Die Fähigkeit von (7e) und (8b), als Elektronendonatoren zu fungieren, untersuchten Jarvie und Lewis^[101].

Reizvoll, jedoch noch nicht definitiv beantwortet ist die Frage eines pseudoaromatischen Resonanzeffektes der Stickstoff- π -Elektronen in Cyclotrisilazanen, d.h. eine Verschiebung der in der Silazanbindung bereits partiell delokalisierten π -Elektronen ($\text{d}_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindung)^[102, 103] über Silicium hinweg^[104].

Lienhard und Rochow^[85] konnten zeigen, daß in Nonamethylcyclotrisilazan (7a) keine „Aromatizität“ vorliegt.

Sie verglichen die chemische Verschiebung der Protonenresonanz der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in (7a) mit der der gekennzeichneten $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in (13). Beide sind gleich.



Da in (13) die geschlossene Resonanz der π -Elektronen unterbrochen ist, sollten deutliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zu beobachten sein.

Thermodynamische Erwägungen sprechen gegen ein quasi-aromatisches Bindungssystem^[105]. Die Elektronenstruktur der Cyclotrisilazane kann am ehesten mit lokalisierten dreizentrischen π -Bindungen erklärt werden. Die UV-Spektren von Cyclotrisilazanen mit vinylsubstituierten Siliciumatomen weisen darauf hin, daß auch keine Einbeziehung des Si_3N_3 -Ringgerüstes in die Konjugation mesomeriefähiger, an Silicium gebundener Reste möglich ist^[48]. Neuerdings meinen Gaidis und West^[106], im 10,10-Dimethyl-9,10-azasila-dihydrophenanthren (59) Anzeichen einer Einbeziehung der SiN-Bindung in das aromatische System gefunden zu haben.

1.2.5. Eigenschaften und Reaktionen

Thermisch sind Cyclotri- und Cyclotetrasilazane – wenn man von Verbindungen der Formel $(\text{RHSiNH})_3$ oder 4, die nur etwa bis 200°C beständig sind^[107], absieht – recht stabil. Zersetzung, Bildung von Polymeren und Oligomeren oder Umlagerungen werden erst ab 300°C beobachtet^[107]. Substitution des Silazanwasserstoffs durch Alkyl- oder Trialkylsilylreste erhöht die thermische Stabilität beträchtlich.

Cyclotilazane sind relativ stabil gegen Wasser und Alkali (vgl. [31]), empfindlich jedoch gegen Säuren und Alkohole, von denen sie – Trimere schneller als Tetramere^[108] – rasch zu Silanol und Ammoniak oder gegebenenfalls Amin abgebaut werden.

[101] S. W. Jarvie u. D. Lewis, J. chem. Soc. (London) 1963, 4758.

[102] D. P. Craig, A. MacColl, R. S. Nyholm, L. E. Orgel u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1954, 332.

[103] E. A. V. Ebsworth u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. (London) 1958, 2150.

[104] Vgl. I. Haiduc, Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. 1, Nr. 2, 9 (1961); Chem. Abstr. 57, 8151 (1962).

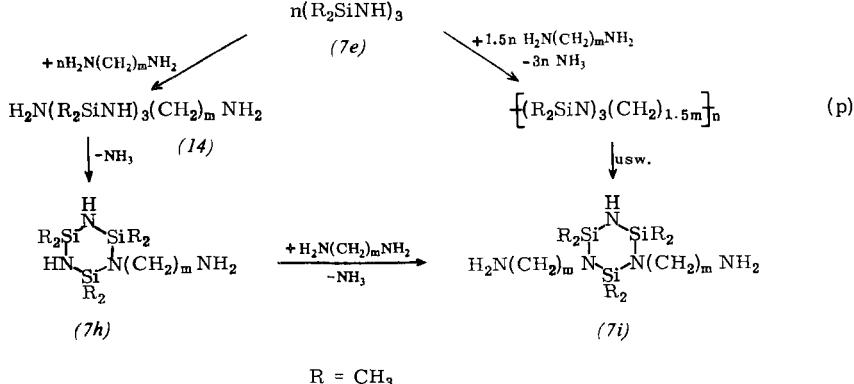
[105] L. May u. G. Ya. Rumba, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Khim. Ser. 1964, 23.

[106] J. M. Gaidis u. R. West, J. Amer. chem. Soc. 86, 5699 (1964).

[107] D. Ya. Zhinkin, E. A. Semenova, M. V. Sobolevskii u. K. A. Andrianov, Plast. Massen (russ.) 1963, Nr. 12, S. 16; Chem. Abstr. 60, 8055 (1964).

[108] K. A. Andrianov u. G. Ya. Rumba, J. allg. Chem. (russ.) 31, 4038 (1961); Chem. Abstr. 57, 8600 (1961).

Die Stabilität der Verbindungen nimmt im allgemeinen mit zunehmender Größe der an Silicium gebundenen organischen Gruppen zu^[109]. Gemischtsubstituierte Cyclosilazane sind auch bei Gegenwart großer Reste instabiler als peralkylierte^[79, 110]. Ersatz von NH durch NR erhöht die Stabilität beachtlich^[79].



Die Reaktionen an Cyclotri- und Cyclotetrasilazanen beschränkten sich bisher weitgehend auf säure- und basenkatalysierte Spaltungen des SiN-Ringgerüsts, die schnell und in meist sehr guten Ausbeuten verlaufen. Mit Alkoholen^[33, 111–114] und organischen Säuren werden Ringöffnungen zu Bis-alkoxy- und Bis-aryloxytrisilazanen oder -disilazanen, oder vollkommener Abbau^[112, 113, 115] des cyclischen Silazans zu Bisorganoyoxy- und -acyloxy silanen erzielt.

Stöchiometrische Mengen Chlorwasserstoff spalten Cyclotri- und Cyclotetrasilazane in ätherischer oder benzolischer Lösung zu 1,3-Dichlorsilazanen^[33]. Diole reagieren zu tiefschmelzenden, bis etwa 300 °C stabilen Polymeren^[116]. Ein Überschuß an Alkohol baut das Silazangerüst zu stickstofffreien –SiOC–-Polymeren ab^[117].

Umaminierungen an (7e) und (8b) führen mit Anilin zu Dianilinodorganosilan^[59] (5a) und 1,3-Diphenyl-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (3c)^[80, 81, 29]. Mit n-Amylamin bleibt die Reaktion beim 1-Amyl-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan ($K_p = 85\text{--}87\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$) stehen, während gleichzeitige Einwirkung von Anilin und

[109] D. Ya. Zhinkin, E. A. Semenova u. K. A. Andrianov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1963, 1989; Chem. Abstr. 60, 5535 (1964).

[110] K. A. Andrianov u. G. Ya. Rumba, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1963, 290; Chem. Abstr. 58, 13980 (1963).

[111] M. M. Morgunova, D. Ya. Zhinkin u. M. V. Sobolevskii, Plast. Massen (russ.) 1963, Nr. 4, S. 23; Chem. Abstr. 58, 14111 (1963).

[112] K. A. Andrianov, V. V. Astakhin u. V. B. Losev, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1963, 950; Chem. Abstr. 59, 7552 (1963).

[113] K. A. Andrianov u. V. V. Astakhin, J. allg. Chem. (russ.) 32, 2316 (1962); Chem. Abstr. 58, 9113 (1963).

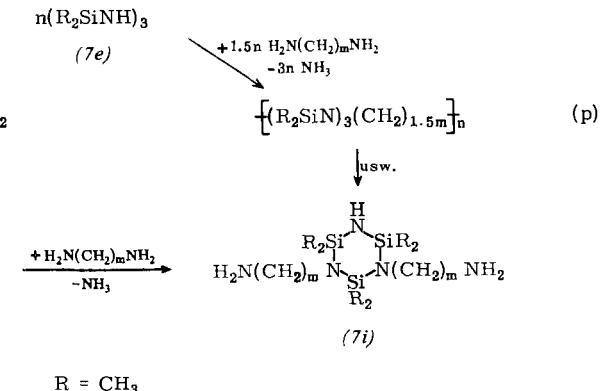
[114] M. M. Morgunova, D. Ya. Zhinkin u. M. V. Sobolevskii, J. allg. Chem. (russ.) 33, 3269 (1963); Chem. Abstr. 60, 4174 (1964).

[115] K. A. Andrianov u. V. V. Astakhin, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1963, 2206; Chem. Abstr. 60, 9305 (1964).

[116] M. M. Morgunova, D. Ya. Zhinkin u. M. V. Sobolevskii, Plast. Massen (russ.) 1963, Nr. 3, S. 26; Chem. Abstr. 58, 14111 (1963).

[117] V. B. Losev u. V. V. Astakhin, Plast. Massen (russ.) 1964, Nr. 4, S. 26; Chem. Abstr. 61, 1953 (1964).

Ammoniak auf Dimethyldichlorsilan [intermediäre Bildung von (7e) und (8b)] zur analogen 1-Phenyl-Verbindung führt ($F_p = 37\text{ }^\circ\text{C}$)^[80]. Andrianov et al.^[118] gelangten durch einmalige Ringöffnung von (7e) mit einem aromatischen Diamin zu einem – wahrscheinlich linearen – niedermolekularen Polymeren. Morgunova



et al.^[119, 120] berichten über den Aufbau vernetzter Polymerer durch Umaminierung von Hexamethylcyclotri-silazan (7e) mit aliphatischen Diaminen ($m=2\text{--}6$) nach den Reaktionen (p).

Sie nehmen eine sich wiederholende Öffnung des Si_3N_3 -Ringgerüsts, Bildung einer Silazankette (14) und folgenden Ringschluß zu (7h) an, das nach erneuter Ringöffnung über (7i) mit weiterem Amin in das Polymere übergeführt wird^[121].

Ringöffnungen an Hexamethylcyclotri- (7e) und Octa-methylcyclotetrasilazan (8b) sind mit einer Reihe weiterer Verbindungen möglich. Elementhalogenide reagieren ähnlich wie mit Disilazanen^[122–126] mit (7e) unter Spaltung der SiN-Bindungen. Diorganoborchlorid kann den Ring in (7e) öffnen oder vollkommen abbauen^[122].

Mit Al_2Cl_6 gibt (7e) nicht näher charakterisierte Produkte mit SiN- und AlN-Bindungen^[33]; $CuCl_2$ und $CoCl_2$ reagieren ebenfalls^[127], jedoch widersprechen sich hier die Angaben^[128]. Während Dimethyldichlorsilan zweifach metalliertes (7e) zum 1,3-Bis-chlorsilylcyclodisilazan und 1,3-Dichlortetramethyldisilazan ab-

[118] K. A. Andrianov, G. A. Kurakov, L. M. Khananashvili u. T. A. Lomonosova, J. allg. Chem. (russ.) 33, 1294 (1963); Chem. Abstr. 59, 10105 (1963).

[119] M. M. Morgunova, D. Ya. Zhinkin u. M. V. Sobolevskii, Plast. Massen (russ.) 1963, Nr. 6, S. 24; Chem. Abstr. 59, 11674 (1963).

[120] UdSSR-Pat. 157107 (1963), Erf.: M. M. Morgunova, D. Ya. Zhinkin u. M. V. Sobolevskii; Chem. Abstr. 60, 5664 (1964).

[121] Vgl. kurze Zusammenfassung: D. Ya. Zhinkin, E. A. Semenova, M. M. Morgunova u. M. V. Sobolevskii, Plaste u. Kautschuk 10, 387 (1963); Chem. Abstr. 59, 15396 (1963).

[122] H. Nöth, Z. Naturforsch. 16b, 618 (1961).

[123] M. Becke-Goehring u. H. Krill, Chem. Ber. 94, 1059 (1961).

[124] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Angew. Chem. 74, 327 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 327 (1962).

[125] H. Jenne u. K. Niedenzu, Inorg. Chem. 3, 68 (1964).

[126] K. A. Andrianov, V. V. Astakhin u. D. A. Kochkin, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1962, 1852; Chem. Abstr. 58, 9115 (1963).

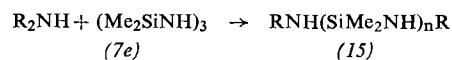
[127] R. Weiss, US Dept. Comm. Office Tech. Serv. AD 263737 (1961); Chem. Abstr. 57, 14691 (1962).

[128] J. M. Maselli, US Dept. Comm. Office Tech. Serv. AD 274520 (1962); Chem. Abstr. 58, 10311 (1963).

baut [25] [vgl. Gleichung (f)], führt die Reaktion mit (7e) oder (7a) zu Gleichgewichten [70, 75] [z. B. Gleichung (q)].



Bei der Gleichgewichtseinstellung von (7e) mit Hexamethyldisilazan [37] (mit Ammoniumchlorid als Katalysator) bildete sich Octamethyltrisilazan (15), $R = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $n = 1$. Mit Ammoniak entsteht bei $140^\circ\text{C}/4 \text{ atm}$ [68] ein lineares Silazan ($R = \text{H}$, $n \approx 15$).



Organische Isocyanate reagieren ebenfalls mit (7e) und (8b) unter vollkommenem Abbau der Ringe [129] [siehe Abschnitt 4.4].

Basen- und säurekatalysierte Polymerisationen von Cyclosilazanen unter Ringöffnung zu linearen Polysilazanen sind im allgemeinen nicht möglich [68]. Durch Umlagerung sowie Polykondensationen bilden sich vernetzte Polymere.

Ringexpansionen gelangen Zhinkin et al. [130, 131] sowie Andrianov und Rumba [71] am Hexamethylcyclotrisilazan (7e). Die Verbindung wird von kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure [0,5 Mol-% bezogen auf (7e)] quantitativ [130, 131], von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{NH}_3$, Ammoniumchlorid, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_3]\text{J}$ [71] und anderen Elektrophilen [131a] mit schlechteren Ausbeuten zu Octamethylcyclotetrasilazan (8b) umgelagert. Hexaäthylcyclotrisilazan lässt sich eigenartigerweise nicht mit Säure umlagern.

Ringerweiterungen als Nebenreaktionen treten auf bei Transaminierungen [80, 81], Umsetzung von (7e) mit organischen Säuren und Alkoholen [121, 116] sowie Umsetzung von (7e) mit Ammoniak [68].

Ringkontraktionen sind ebenfalls bekannt. So wird (8b) bei $350\text{--}450^\circ\text{C}$ zu 80% [107, 132], mit H_2SO_4 oder AlCl_3 [131a] in schlechterer Ausbeute in (7e) umgelagert. Zu Ringverengung sowie Umlagerungen und Disproportionierungen neigen bei höheren Temperaturen und/oder unter dem Einfluß von Lithiumchlorid auch permethylierte N-trimethylsilylierte Cyclotri- und Cyclo-tetrasilazane [151].

Über die Polykondensation von 2,2,4,4,6,6-Hexaphenylcyclotrisilazan ohne Katalysator bei 450°C unter Benzolabspaltung berichten Groszos und Hall [133]. Das Polymer ist hochvernetzt, bis 500°C beständig und wird von Säuren wenig angegriffen [134].

[129] W. Fink, Chem. Ber. 97, 1424 (1964).

[130] D. Ya. Zhinkin, E. A. Semenova, M. V. Sobolevskii u. K. A. Andrianov, Plast. Massen (russ.) 1963, Nr. 1, S. 16; Chem. Abstr. 60, 5538 (1964).

[131] UdSSR-Pat. 154273 (1963), Erf.: D. Ya. Zhinkin, E. A. Semenova u. M. V. Sobolevskii; Chem. Abstr. 60, 4183 (1964).

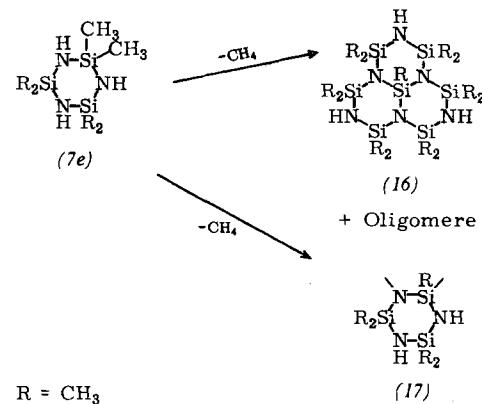
[131a] K. A. Andrianov, B. A. Ismailov, A. M. Kononov u. G. V. Kotrelev, J. organomet. Chemistry 3, 129 (1965).

[132] UdSSR-Pat. 144173 (1962), Erf.: D. Ya. Zhinkin u. E. A. Semenova; Chem. Abstr. 57, 11236 (1962).

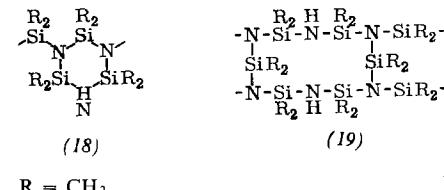
[133] US-Pat. 2885370 (1959); American Cyanamid Comp., Erf.: St. J. Groszos, D. Hall u. J. A. Hall; Chem. Abstr. 53, 16585 (1959).

[134] R. E. Burks jr. u. Th. W. Ray, vgl. Quarterly Rep., Southern Research Inst., Birmingham, Alabama, 15. August 1962, S. 32.

Die Eliminierung von Methan beobachteten Andrianov und Rumba [135] bei Versuchen, durch Erhitzen von (7e) und (8b) mit 1% festem KOH zu linearen Polysilazanen zu gelangen. Bei $160\text{--}260^\circ\text{C}$ erhielten sie z.T. kristalline, polycyclische Oligomere (von denen das tricyclische (16) ($\text{Fp} = 165$ bis 167°C) isoliert werden konnte [136]), bei 330°C teilweise vernetzte spröde Polymere (17), für die eine Struktur mit intakten Si_3N_3 -Einheiten in Betracht gezogen wird.



Wachsartige Polymere unbekannter Struktur werden durch Kondensation von Cyclosilazanen der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{HSiNH})_3$ oder 4 unter Ammoniak-Abspaltung mit Pd/C-Katalysatoren oberhalb 200°C erhalten [39]. Krüger und Rochow [137-138a] untersuchten die Polykondensation von Hexamethylcyclotrisilazan (7e) und Octamethylcyclotetrasilazan (8b) mit Ammoniumsalzen, z. B. NH_4Br . Sie verläuft – z. B. bei Verwendung äquimolarer Mengen Katalysator – ab 160°C in 6 bis 7 Std. quantitativ zu über tertär gebundenen Stickstoff vernetzten Polymeren (18) oder (19) (nebenbei werden auch Oligomere gebildet).



$R = \text{CH}_3$

Struktur (18) ist wegen der Tendenz der Silazane zur Ringkontraktion wahrscheinlicher. Als Katalysatoren dienen bevorzugt Ammoniumhalogenide (Wirkung: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$). Tri- und Cyclosilazane reagieren leichter als tetramere.

Die wachs- bis polyäthylänenähnlichen Polymeren mit maximal 50% Kristallanteil sind bis 400°C stabil. Sie haben Molekulargewichte über 10000. Gegen Laugen sind sie beständig, werden aber durch Säuren rasch abgebaut. Die freie Drehbarkeit in diesen Polymeren ist durch Rückbindung (back-co-ordination) zwischen Silicium und Stickstoff, Bildung kleiner Ringe und hohen Vernetzungsgrad gegenüber der in Siloxanen deutlich herabgesetzt [139].

Polymere mit der vermutlichen Struktur (18) [140] sowie Bicyclen (20) [38, 140] werden als Nebenprodukte der Cyclo-

[135] K. A. Andrianov u. G. Ya. Rumba, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 4, 1060 (1962); Chem. Abstr. 58, 12683 (1963).

[136] K. A. Andrianov u. G. Ya. Rumba, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1962, 1313; Chem. Abstr. 58, 2466 (1963).

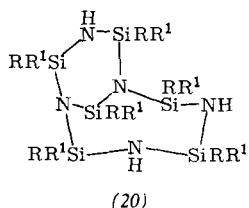
[137] C. R. Krüger u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 74, 588 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 458 (1962).

[138] C. R. Krüger u. E. G. Rochow, J. Polymer Sci. A 2, 3179 (1964).

[138a] E. G. Rochow, Mh. Chem. 95, 750 (1964).

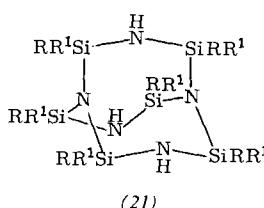
[139] J. R. Barrante u. E. G. Rochow, J. org. Chemistry 1, 273 (1964).

[140] K. A. Andrianov, I. Haiduc u. L. M. Khananashvili, J. allg. Chem. (russ.) 34, 912 (1964).



(20a) $R=R^1=CH_3$, $K_p=250-275\text{ }^\circ C$, $n_D^{20}=1,4684$ [140]
 (20b) $R=H$, $R^1=CH_3$, $K_p=116\text{ }^\circ C/1,5\text{ Torr}$, $n_D^{20}=1,4860$ [38]

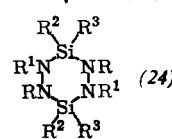
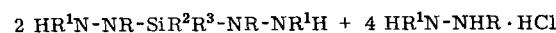
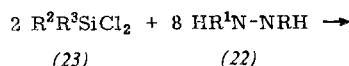
silazandarstellung [Reaktion (i)] isoliert. Möglich ist jedoch auch die Struktur (21) [141, 142].



2. Heterocyclen mit SiN—N-Bindung im Ring

2.1. 1,2,4,5-Tetraza-3,6-disila-cyclohexane

Substituierte Hydrazine (22) und Diorganodichlor-silane (23) reagieren in Äther bei starker Verdünnung über die Stufe der nicht sonderlich stabilen und leicht kondensierenden substituierten Diorganobis-hydrazino-silane (25) zu (24) [143, 144].



R	R ¹	R ²	R ³	Fp [°C]	Lit.
H	H	Ph	Ph	168–172	[143, 144]
H	Ph	Ph	Ph	254–257	[144]
H	Ph	Me	Me	viscos. Öl	[143]
Ph	Ph	Ph	Ph	329–330	[145]
Ph	Ph	Me	Ph	240–243	[145]

Wie bei der Ammonolyse ist auch bei der Pyrolyse die Bildung cyclischer Produkte gegenüber der linearer bevorzugt. Wenn die NH-Bindung nicht mit der Silicium-Halogen-Bindung reagiert, kann der Ringschluß über die metallierten Hydrazine erfolgen [144, 145] (M=Li, Na).



(24) mit $R=R^1=H$ solvolysieren sehr leicht und sind oxidationsempfindlich, mit $R=R^1=C_6H_5$ sind sie stabil [144]. Charakteristisch für (24) ist die IR-Absorption bei 890 cm^{-1} [144].

[141] K. Hedburg, J. Amer. chem. Soc. 77, 6491 (1955).

[142] J. Goubeau u. J. Jimenez-Barbera, Z. anorg. allg. Chem. 303, 217 (1960).

[143] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Angew. Chem. 70, 745 (1958).

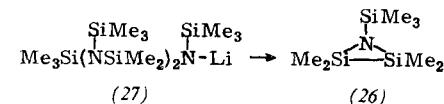
[144] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. 311, 270 (1961).

[145] M. V. George, D. Wittenberg u. H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. 81, 361 (1959).

3. Heterocyclen mit Si—SiN-Bindung im Ring

3.1. 1-Trimethylsilyl-2,2,3,3-tetramethyl-1-aza-disilacyclop propane

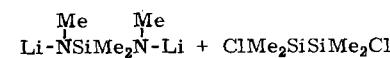
Ein Azasiliridin-Derivat (26) wurde durch Pyrolyse des Lithiumsilazans (27) bei $180-195\text{ }^\circ C/100-110\text{ atm}$ neben anderen Produkten erhalten [13] (Ausbeute 7–12%).



(26) ($K_p = 172\text{ }^\circ C$, $F_p = -37\text{ }^\circ C$, $n_D^{20} = 1,4375$, $d_4^{18} = 0,827$) ist thermisch überraschend stabil; mit Brom öffnet sich der Ring an der Disilanbindung. Die SiN-Ringbindung ist schwächer als die im Cyclodisilazan (3a), (Ringspannung!), die exocyclische SiN-Bindung ist sehr stark [28]. Wahrscheinlich ist (26) planar.

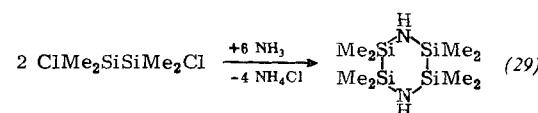
3.2. Octamethyl-1,3-diaza-2,4,5-trisila-cyclopentan

Die Verbindung wurde über zweifach metalliertes Bis-methylaminodimethylsilan mit 1,2-Dichlor-tetramethyl-disilan aufgebaut ($K_p = 70\text{ }^\circ C/13\text{ Torr}$, $F_p = -18\text{ }^\circ C$) [146].



3.3. 2,2,3,3,5,5,6,6-Octamethyl-1,4-diaza-2,3,5,6-tetrasila-cyclohexan

Die Verbindung (29), deren Gerüst zum 1,4-Dioxa-2,3,5,6-tetrasila-cyclohexan [147] isoster ist, erhielten Wannagat und Brandstätter [148] (die auch die 1,4-Dithia-Verbindung isolierten [149]) durch Ammonolyse von 1,2-Dichlortetramethylsilan in Petroläther ($K_p = 61\text{ }^\circ C/2\text{ Torr}$, $F_p = 1\text{ }^\circ C$, $n_D^{20} = 1,4760$, $d_4^{20} = 0,8458$).



4. Heterocyclen mit N—SiN—(C)_n-Bindung im Ring

4.1. 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane und -hexane

Äthylendiamin (32a) ($n=2$, $X=H$) sowie N,N'-Dimethyläthylendiamin (32b) ($n=2$, $X=CH_3$) reagieren mit mehrfunktionellen Organochlorsilanen zu Polydiorganosilyläthylendiamin. N,N'-disubstituierte Äthy-

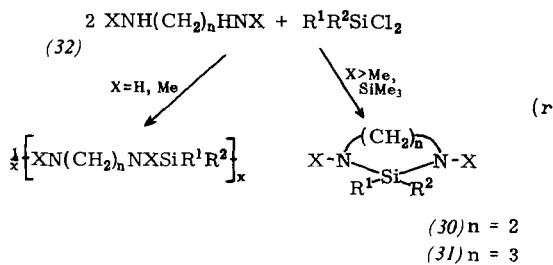
[146] U. Wannagat, Angew. Chem. 76, 234 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 318 (1964).

[147] M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima u. K. Shiina, J. org. Chemistry 21, 1264 (1956).

[148] U. Wannagat u. O. Brandstätter, Angew. Chem. 75, 345 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 263 (1963).

[149] U. Wannagat u. O. Brandstätter, Mh. Chem. 94, 1090 (1963).

lendiamine mit $X > Me$ tendieren dagegen zur Bildung cyclischer Silylaminverbindungen mit dem 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan-Gerüst (30) [Schema (r)].



Weder gelang die Isolierung von (30a) mit $X=H$ [151] noch die Darstellung von (30b) mit $X=R^1=R^2=CH_3$ nach Schema (r). Diese Verbindung kann jedoch durch Umaminierung [Gleichung (s)] erhalten werden ($K_p = 132-133 \text{ }^\circ\text{C}/747 \text{ Torr}$) [152]. (Bei $R^1=R^2=H$, $X=CH_3$ werden nur Polymeren isoliert. Ringschluß zu (30) ist möglich bei $R^1=R^2=H$ ab $X=C_2H_5$ [84]).



Sehr begünstigt ist die Bildung von (30) bei $X=SiR_3$. Hier entstehen keine Polymeren.

(30) hat eine planare Struktur mit entweder trigonal hybridisiertem oder schnell invertierendem Stickstoff [150].

Der Einfluß des Substituenten X am Stickstoff ist sicher nicht nur sterischer Natur. Es ist auffallend, daß der Ringschluß am N,N'-Dimethyläthylendiamin (32b) nicht nach Gleichung (r), wohl aber durch Umaminierung nach (s) – also in einem ammoniumsalzfreien System – gelingt. Es drängt sich hier der Vergleich mit dem permethylierten Cyclodisilazan (3b) auf, und es scheint, als gelte das bei den Cyclodisilazanen aufgezeigte Stabilitätsprinzip auch bei den 1,3-Diaza-2-sila-cyclopantanen. Eine Ringbildung als erster Schritt im Schema (r) mit anschließender Ringöffnung durch Ammoniumsalze und Polymerisation (z. B. bei $X=Me$) ist nicht ausgeschlossen.

Henglein und Lienhard [152] isolierten ein thermisch sehr beständiges 1,3-Diaza-2-sila-cyclopantan (30c), ($R^1=R^2=CH_3$, $X=(CH_3)_3Si$).

Am Ring-Siliciumatom und/oder an Silylgruppen peralkyl-, partiell oder völlig phenylsubstituierte Verbindungen (30) lassen sich aus Äthylendiamin und Triorganosilanen zwischen 80 und $240 \text{ }^\circ\text{C}$ darstellen [153]. Als Katalysator fungiert NaH. Der 1,3-Diaza-2-sila-cyclopantanring wird unter Sprengung einer Si-Phenyl- oder -Alkylbindung geschlossen (Abspaltung von RH). An den 1,3-ständigen Silylgruppen monochlorsubstituierte 1,3-Diaza-2-sila-cyclopantane (30d) beschrieben Henglein und Lienhard [152] sowie Breed et al. [154, 155].

Äthylendiamin mit überschüssigen Dialkyl- oder Alkyl-aryl-dichlorsilanen liefert (30d) in guten Ausbeuten [Schema (t)]. Diaryldichlorsilan setzt sich nur zu disubstituierten Aminen um [155].

[150] D. Kummer u. J. D. Baldeschwieler, J. physic. Chem. 67, 98 (1963).

[151] D. Kummer u. E. G. Rochow, Z. anorg. allg. Chem. 321, 21 (1963).

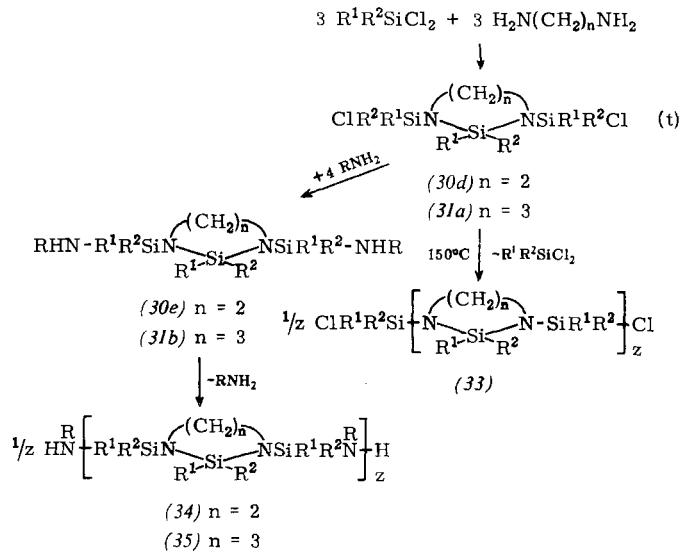
[152] F. A. Henglein u. K. Lienhard, Makromolekulare Chem. 32, 218 (1959).

[153] W. Fink, Chem. Ber., im Druck.

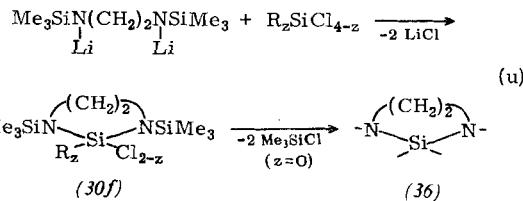
[154] L. W. Breed, R. L. Elliott u. A. F. Ferris, J. org. Chemistry 27, 1114 (1962).

[155] L. W. Breed, R. L. Elliott u. A. F. Ferris, J. Polymer Sci. A 2, 45 (1964).

Bei höherer Temperatur kondensieren die Verbindungen (30d) unter Abspaltung von Chlorsilan zum Polymeren (33) [152] [*]. Ammono- und Aminolyse von (30d) führt zu den Aminoverbindungen (30e) [154, 155]. Mit sauren Katalysatoren, bevorzugt Ammoniumsulfat, kondensieren diese bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ zu Polymeren mit in die Kette eingebauten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopantan-Einheiten (34) [154, 155]. Die Polymeren sind in organischen Lösungsmitteln löslich, niedrigschmelzend und teilweise etwas elastisch; sie haben Molekulargewichte bis zu 15000 [154].



Kummer und Rochow [151] stellten unter anderem Verbindungen wie (30f) dar. [Gleichung (u)].



Beim Erwärmen kondensieren sie (besonders leicht in Gegenwart von LiCl) zu hochvernetzten Polymeren (36) [151], z. B. (30f) mit $z=0$ etwa nach Gleichung (u). Die Verbindungen (30f) sind weiteren Reaktionen mit Äthylendiamin zugängig. Mit $z=1$ kondensieren zwei Heterocyclen über eine Äthylendiaminbrücke [151].

Bei 1340 cm^{-1} haben 1,3-Diaza-2-sila-cyclopantane eine ausgeprägte IR-Bande, die dem Fünfring zugeordnet wird [151, 152].

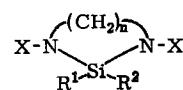
Die zu den 1,3-Diaza-2-sila-cyclopantanen führenden Reaktionen eignen sich weitgehend auch zur Darstellung der 1,3-Diaza-2-sila-cyclohexane (31) [153]. Chlor-dimethylsilylsubstituierte Verbindungen (31a) lassen sich nach Gleichung (t) in mäßigen Ausbeuten darstellen [154, 155]. Die Derivate (31a) dienen als Zwischenprodukte zum Aufbau der Polymeren (35), die aus den Di-

[*] Polymere ähnlicher Struktur synthetisierten Rochow et al. [156, 157] durch Kondensation von Äthylendiamin und Dimethyl-dichlorsilan. Das anfangs weitgehend lineare Polymer wird durch Alterung, Tempern oder schneller durch kupfersalz-katalysierte Äthylendiaminabspaltung über mehrere Zwischenstufen zum Polymeren (33) umgelagert.

[156] E. G. Rochow u. R. N. Minné, J. Amer. chem. Soc. 82, 5625, 5628 (1960).

[157] US-Pat. 3098830 (1963), General Electric Co., Erf.: E. G. Rochow.

Tabelle 6. 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane (30), (n=2) und -hexane (31), (n=3).



X	R ¹	R ²	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	Lit.
n = 2					
Me ₃ Si [a]	Me	Me	105–107/17		[151, 152]
Me ₂ PhSi [b]	Me	Me	145–146/0,03	96	[153]
MePh ₂ Si	Me	Ph	262/0,05		[153]
Ph ₃ Si	Ph	Ph		315–320	[153]
ClMe ₂ Si [c]	Me	Me	84/0,03	38	[152, 154, 155]
ClMePhSi	Me	Ph	199–238/0,2–4		[155]
ClMeViSi	Me	Vi	95/0,2		[155]
Me ₃ Si	Me	Cl	53/1	28–30	[151]
Me ₃ Si	Cl	Cl		82–83	[151]
H ₂ NMe ₂ Si [d]	Me	Me	83/0,3		[155]
(MeNH)Me ₂ Si [e]	Me	Me	76/0,1		[155]
(n-BuNH)Me ₂ Si [f]	Me	Me	109/0,09		[155]
(PhNH)Me ₂ Si	Me	Me		41–44	[155]
(MeNH)MePhSi	Me	Ph	198/0,09		[155]
(n-BuNH)MePhSi [g]	Me	Ph	213/0,1		[155]
(MeNH)MeViSi [h]	Me	Vi	99–101/0,1		[155]
n = 3					
MePh ₂ Si	Me	Ph	254/0,04		[153]
Ph ₃ Si	Ph	Ph		302–324	[153]
ClMe ₂ Si	Me	Me	83/0,1		[154, 155]
ClMePhSi	Me	Ph	205–225/0,1		[154, 155]
H ₂ NMe ₂ Si [i]	Me	Me	74/0,2		[154, 155]
(MeNH)Me ₂ Si [j]	Me	Me	84/0,1		[154, 155]
(n-BuNH)Me ₂ Si [k]	Me	Me	123/0,1		[155]
(PhNH)Me ₂ Si	Me	Me		41–44	[155]
(MeNH)MePhSi	Me	Ph	190–230/0,2		[155]

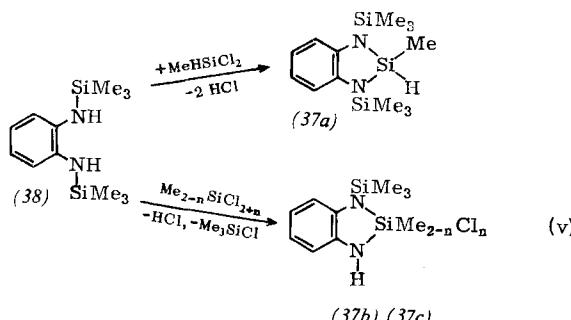
[a] n_D²⁰ = 1,4432, d₄²⁰ = 0,8623 [152]; [b] n_D²⁰ = 1,5343 [153]; [c] n_D²⁰ = 1,4383, d₄²⁰ = 0,8260 [152]; [d] n_D²⁵ = 1,4620, d₂₀²⁵ = 0,9530 [155]; [e] n_D²⁰ = 1,4582, d₂₀²⁰ = 0,9304 [155]; [f] n_D²⁸ = 1,4566, d₂₀²⁸ = 0,9108 [155]; [g] n_D²⁸ = 1,5431, d₂₀²⁸ = 1,0434 [155]; [h] n_D²⁸ = 1,4848, d₂₀²⁸ = 0,9676 [155]; [i] n_D²⁶ = 1,4689, d₂₀²⁶ = 0,9672 [155]; [j] n_D²⁶ = 1,4671, d₂₀²⁶ = 0,9542 [155]; [k] n_D²⁸ = 1,4615, d₂₀²⁸ = 0,9243 [155].

amino-Verbindungen (31b) durch Kondensation mit Ammoniumsulfat gewonnen werden [154, 155].

Tabelle 6 zeigt Beispiele für 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane (30) und -hexane (31).

4.2. 2-Sila-benzimidazoline

(37) mit gegen Hydrolyse instabilen SiN-Bindungen erhielten Kummer und Rochow [158] über N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-o-phenylenediamin (38) durch Umsetzung mit mehrfunktionellen Chlorsilanen. Während mit Methyldichlorsilan der Ring unter HCl-Abspaltung geschlossen wird, verläuft die Reaktion mit Dialkyldichlor- und Alkyltrichlorsilanen unter Spaltung der N-Si(CH₃)₃-Bindung. [Gleichung (v)] [(37a), Kp =



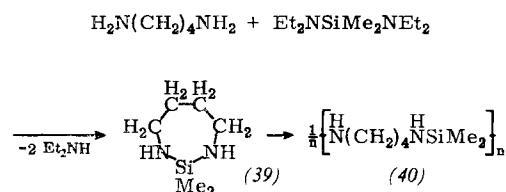
[158] D. Kummer u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 207 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 152 (1963).

86 °C/1 Torr, n_D²⁰ = 1,5278; (37b), n = 0, Fp = 91–93 °C, (37c), n = 1, Fp = 99 °C].

Die auf diesen Wegen nicht zugänglichen Si-phenylierten Verbindungen (37) lassen sich durch katalytische Silylierung von (38) oder o-Phenylenediamin mit einem bzw. drei Mol Phenylsilan in guten Ausbeuten darstellen [29, 153].

4.3. 1,3-Diaza-2-sila-cycloheptan

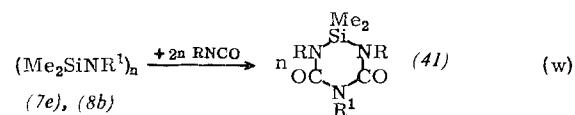
SiN-Bindungen enthaltende Ringe mit mehr als sechs Gliedern sind (wenn man von den stabilen Cyclen mit ausschließlich alternierenden Si- und N-Atomen absieht) instabil und neigen zur Polymerisation unter Ringöffnung. Das zeigt sich deutlich bei Verbindung (39) (Kp = 57,5 °C/16 Torr), die bereits bei Raumtemperatur zu Polydimethylsilyltetramethylendiamin (40) polymerisiert [152].



4.4. 2,2-Dimethyl-1,3,5-triaza-2-sila-cyclohexan-4,6-dione

Die Reaktivität der SiN-Bindung gegenüber organischen Isocyanaten, die in einer leichten Spaltbarkeit und Bildung von Silylharnstoffen zum Ausdruck kommt [159–162], lässt sich zum Aufbau des 1,3,5-Triaza-2-sila-cyclohexan-4,6-dion-Gerüsts heranziehen.

Hexamethylcyclotri- (7e), (n=3) und Octamethylcyclotetrasilazan (8b), (n=4) reagieren bei 60–90 °C in Lösung mit organischen Isocyanaten zu Derivaten des 1,3,5-Triaza-2-sila-cyclohexandions (41) [129, 163]. [(41a), R=C₆H₅, R¹=H, Fp = 188–190 °C; (41b), R=p-Br-C₆H₄, R¹=H, Fp = 215 °C].



Die Struktur für (41) ergibt sich aus Hydrolyse (die bei R¹=H, R=C₆H₅ zu 1,5-Diphenylbiuret führt), ¹H-NMR- und Röntgenstrukturanalyse [164].

[159] G. Oertel, H. Malz u. H. Holtschmidt, Chem. Ber. 97, 891 (1964).

[160] W. Fink, Chem. Ber. 97, 1433 (1964).

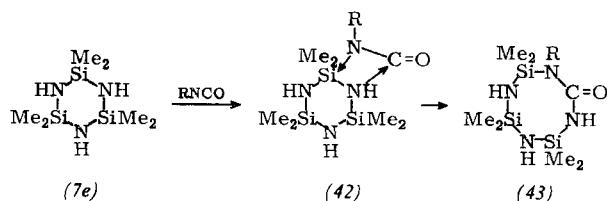
[161] J. F. Klebe, J. B. Bush u. J. E. Lyons, J. Amer. chem. Soc. 86, 4400 (1964).

[162] D. Ya. Zhinkin, M. M. Morgunova, K. K. Popkov u. K. A. Andrianov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 158, 641 (1964); Chem. Abstr. 62, 583 (1965).

[163] Th. W. Ray u. R. E. Burks jr., vgl. Report 31, Southern Research Inst., Birmingham, Alabama, 17. Sept. 1963.

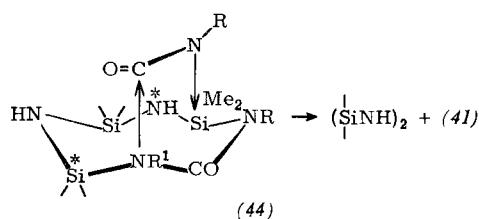
[164] J. J. Daly u. W. Fink, J. chem. Soc. (London) 1964, 4958.

Die Reaktion (w) kann über eine Cycloaddition eines Isocyanatmoleküls (der Silazanring wird stufenweise abgebaut) an eine SiN-Bindung in (7e) oder (8b) formuliert werden.



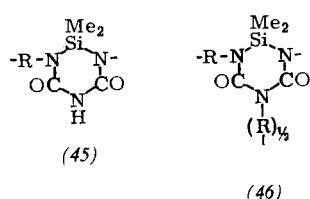
Sprengung der Bindung und Ringerweiterung werden durch die Schwächung der SiN-Bindung (Zurückdrängung der $d\pi p\pi$ -Bindungsanteile durch Beanspruchung der d-Orbitale des Siliciums durch Elektronen des Isocyanat-Stickstoffs) erleichtert.

Der achtgliedrige Ring (43) kann nun ein zweites Isocyanatmolekül addieren [(44)], wobei die transanulare Wechselwirkung zwischen *Silicium und *Stickstoff zur Abschnürung des Rings und zur Bildung von (41) und Cyclosilazan mit einem um eine Einheit kleineren n führt (hier $n=2$), das erneut die Reaktion durchlaufen kann.



Durch Reaktion von Isocyanat mit 1,3-disubstituierten (41) bei 120–160 °C können über die Stufe höhergliedriger, instabiler Ringe 1,3,5-trisubstituierte 2,2-Dimethyl-1,3,5-triaza-2-sila-cyclohexan-4,6-dione dargestellt werden^[129] (z. B. (41c) mit $R=R^1=C_6H_5$, $F_p = 213\text{--}215$ °C; (41d) mit $R=R^1=C_2H_5$, $F_p = 92\text{--}93$ °C; (41e) mit $R=R^1=n-C_4H_9$, $K_p = 110\text{--}118$ °C/0,015 Torr).

Transparente, elastische und weitgehend lineare Polymere (45) mit (41) als Struktureinheit lassen sich aus Hexamethylcyclotrisilazan (7e) und (bevorzugt aliphatischen) Diisocyanaten unter 110 °C aufbauen^[29].

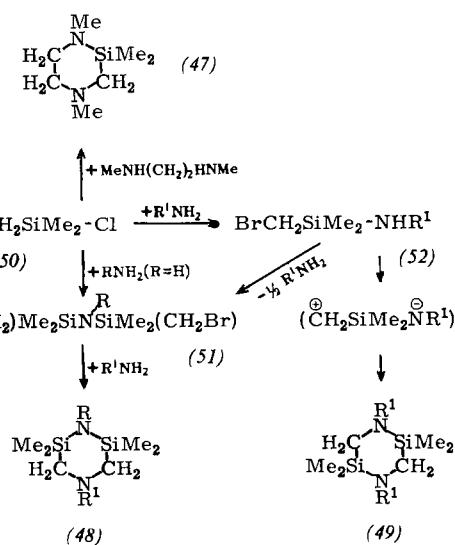


Sie lagern sich oberhalb 110 °C unter Abspaltung von $(\text{HNCO})_x$ zu hochvernetzten Polymeren (46) um, die ausgezeichnete Stabilität gegen Säuren besitzen.

5. Heterocyclen mit C–SiN–Si- oder C–SiN–C-Bindung im Ring

5.1. Silapiperazine

Vom Ringgerüst des Piperazins leiten sich formal die Mono- (47) und Disilapiperazine ab, die als 2,6- (48) und 2,5- (49) Isomere auftreten können [(47): $K_p = 64$ °C/53 Torr; $n_D^{20} = 1,4508$].



Durch Zutropfen von Brommethyl-dimethylchlorsilan (50) zu überschüssigem N,N'-Dimethyläthylendiamin bei 0 °C stellte Simmler^[165] das 1,2,2,4-Tetramethyl-2-sila-piperazin (47) in geringen Ausbeuten dar.

Ebenfalls von (50) ausgehend wurden die 2,6- und 2,5-Disilapiperazine aufgebaut^[166]: 1,3-Bis-brommethyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan (51) (aus der Ammonolyse von (50), wobei auch (48) mit $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$ gebildet wird) reagiert mit primären aliphatischen Aminen zu 4-Alkyl-2,6-disilapiperazinen (48), mit einem Überschuß an Amin (Umaminierung) zu 1,4-Dialkyl-2,6-disilapiperazinen. Nicht trennbare Gemische aus 2,6- und 2,5-Isomeren resultieren bei direkter Umsetzung von (50) mit überschüssigem primärem aliphatischem Amin. (Zur Darstellung des reinen N,N'-Bis-(2-methoxyäthyl)-2,2,5,5-tetramethyl-2,5-disilapiperazin, $K_p = 115$ bis 117 °C/4 Torr, $n_D^{21,5} = 1,4605$, vgl. [167].)

Der Anteil an 2,5-Isomeren (49) steigt mit zunehmender Größe der Reste am Stickstoff. Das deutet darauf hin, daß 2,5-Disilapiperazine aus sterischen Gründen über das Silylamin (52) gebildet werden. Tabelle 7 zeigt Beispiele für 2,6-Disilapiperazine.

Tabelle 7. 2,6-Disilapiperazine (48).

R	R'	K _p [°C/Torr]	n _D ²⁰
H	H	[a]	
H	Me	66/15	1,4503
H	n-Pr	81/11	1,4505
H	Ali	48/0,3	1,4625
Me	Me	74/18	1,4516
n-Pr	n-Pr	118/13	1,4572
Ali	Ali	113/15	1,4740

[a] Hydrobromid Zersp. = 270 °C.

5.2. 2'-Aza-1',3'-disila-carborane

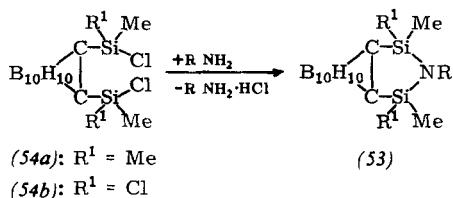
Diese hinsichtlich ihrer thermischen und hydrolytischen Stabilitäten bemerkenswerten Verbindungen mit SiN-Bindungen erhielten Papetti et al. durch Ammono-, Amino- oder Hydrazinolyse von Bis-dimethylchlorsilanen.

[165] W. Simmler, Chem. Ber. 96, 349 (1963).

[166] H. Niederprüm u. W. Simmler, Chem. Ber. 96, 965 (1963).

[167] H. Pfleger, US Dept. Comm. Office Tech. Serv., AD 263736 (1961); Chem. Abstr. 58, 2466 (1963).

(54a) oder Bis-methyldichlor-silylcarboranen (54b) [168, 169].



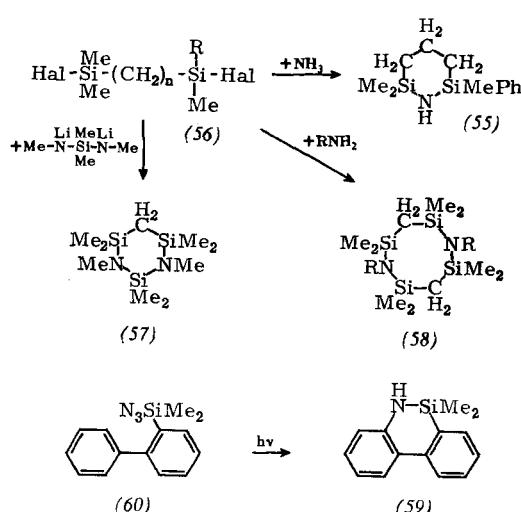
gewonnen aus:	R^1	R	$F_p [^{\circ}C]$
(54a)	Me	H	190–192
(54a)	Me	NH ₂	163–165
(54a)	Me	Me	156–158
(54a)	Me	Ph	183–185
(54b)	NH ₂	H	189–191
(54b)	NHMe	Me	128–129

Die Verbindungen (53) sind bis 500 °C stabil; die sonst leicht solvolysierbare SiN-Bindung ist in (53) überraschend beständig.

5.3. 1-Aza-2,6-disila-cyclohexan und ähnliche Verbindungen

2,2,6-Trimethyl-6-phenyl-1-aza-2,6-disila-cyclohexan (55) ($K_p = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}/3 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5194$, $d_4^{20} = 0,9736$), isoster mit der 1-Oxa-2,6-disilaverbindung [170], wurde durch Ammonolyse des Chlorsilyl-Derivats (56) ($n = 3$, $R = C_6H_5$) dargestellt [170].

Octamethyl-1,3-diaza-2,4,6-trisila-cyclohexan (57) ($K_p = 46 \text{ }^{\circ}\text{C}/3 \text{ Torr}$, $F_p = -18 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4573$) und Octamethyl-1,5-diaza-2,4,6,8-tetrasila-cyclooctan (58) ($R = H$: $K_p = 82–84 \text{ }^{\circ}\text{C}/3,5 \text{ Torr}$, $F_p = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $R = CH_3$: $K_p = 97 \text{ }^{\circ}\text{C}/3 \text{ Torr}$, $F_p = 44–45 \text{ }^{\circ}\text{C}$) bauten Lienhard und Rochow [17, 85, 171] aus (56) ($n = 1$, $R = CH_3$, Hal = Br) und Dilithium-bis-methylamino-dimethylsilan [(57)] bzw. Ammoniak oder Methylamin [(58)] auf.



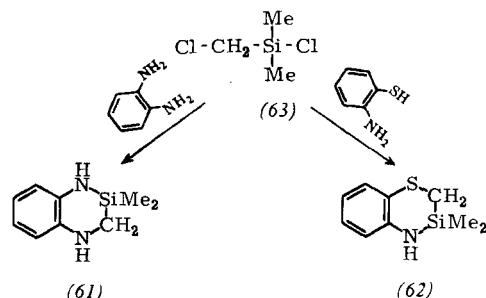
[168] St. Papetti u. T. L. Heying, Inorg. Chem. 2, 1105 (1963).
 [169] St. Papetti, B. B. Schaeffer, H. J. Troscianiec u. T. L. Heying, Inorg. Chem. 3, 1444 (1964).

[170] Chi-Tao Wang, Hsin-Chung Chon u. Mau-Shui Hung, Acta chim. sinica (Hua Hsueh Hsueh Pao) 30, 91 (1964); Chem. Abstr. 61, 1888 (1964).

[171] K. Lienhard u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 75, 980 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 691 (1963).

Die Darstellung des 10,10-Dimethyl-9,10-dihydro-9,10-azasilaphenanthrens (59) ($F_p = 143 \text{ }^{\circ}\text{C}$) gelingt durch photolytische Zersetzung des 2-Azidodimethylsilyl-biphenyls (60) [106]. Das UV-Spektrum von (59) hat bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem des Phenanthrens, was mit einer „Aromatisierung“ des die SiN-Bindung enthaltenden Ringes interpretiert wurde.

2,2-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-diaza-2-sila-naphthalin (61) ($K_p = 142–144 \text{ }^{\circ}\text{C}/4 \text{ Torr}$, $F_p = 52 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und 3,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-thia-4-aza-3-sila-naphthalin (62) ($K_p = 151–154 \text{ }^{\circ}\text{C}/8 \text{ Torr}$) ließen sich aus o-Phenylen diamin bzw. o-Aminothiophenol und Chlormethyl-dimethylchlor silan (63) darstellen [171a].



6. Heterocyclen mit O—SiN—Si-Bindung im Ring

6.1. Cyclosiloxazane

Ringe mit O—SiN—Si-Bindungen [172, 173] werden generell durch Ammono- oder Aminolyse von α, ω -Dichlor- α, ω -tetraorgano- (vorzugsweise methyl)-siloxanen (64) mit $n=1$ [172–181], 2 [172, 175, 176, 178, 179], 3 [175, 176, 179], 4 [178, 179], und 5 [178, 179] dargestellt. Tabelle 8 zeigt Beispiele. Bei $n=6–10$ werden keine cyclischen, sondern nur noch thermisch wenig stabile polymere Siloxazane erhalten [180].

Die Cyclisierung von (67) zu (65) und (66) erfolgt sehr leicht bei $R^2=H$ und $n<6$ [(67) ist nicht isolierbar]. Mit $R^2=$ Alkyl ist (67) stabil [175–179], kann jedoch durch saure Katalysatoren (z. B. Ammoniumsulfat [179]) bei gleichzeitigem Entfernen des gebildeten Amins aus dem Gleichgewicht zu (65) oder (66) cyclisiert werden. Die Reaktion von (65) oder (66) zu (67) unter Öffnung des Siloxanringes ist ebenfalls bekannt. Sie

[171a] M. Wieber u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 1, 22 (1963).

[172] N. N. Sokolov, Chem. prakt. Anwend. siliciumorg. Verbind., Konferenzber., Leningrad 1958, 2, 130; Chem. Abstr. 54, 8603 (1960).

[173] N. N. Sokolov, J. allg. Chem. (russ.) 29, 258 (1959); Chem. Abstr. 53, 21622 (1959).

[174] Siehe [64], S. 38.

[175] C. R. Krüger u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 74, 491 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 455 (1962).

[176] C. R. Krüger u. E. G. Rochow, Inorg. Chem. 2, 1295 (1963).

[176a] Franz. Pat. 1357957 (1964), Compagnie Française Thomson-Houston, Erf.: J. G. Murray.

[177] O. Schmitz-Dumont, D. Merten u. D. Eiching, Z. anorg. allg. Chem. 319, 362 (1963).

[178] K. A. Andrianov, T. V. Vasil'eva u. I-Ming Li, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1963, 1847; Chem. Abstr. 60, 2999 (1964).

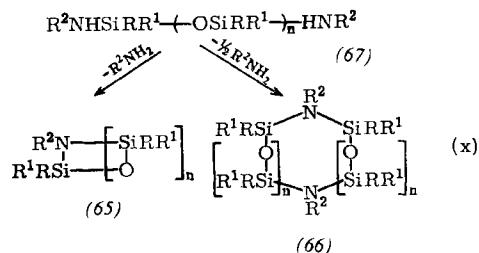
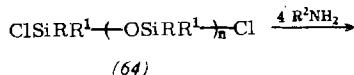
[179] J. G. Murray u. R. K. Griffith, J. org. Chemistry 29, 1215 (1964).

[180] K. A. Andrianov, L. M. Volkova u. V. N. Talanov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser. 1963, 2045; Chem. Abstr. 60, 5534 (1964).

Tabelle 8. Cyclische Siloxazane.

n	R	R ¹	R ²	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	n _D ²⁰	Lit.
(65)							
2	Me [a]	Me	H	151/760	9,5	1,4068	[172, 175, 176, 179]
2	Me	Ph	H [j]	169–172/0,25			[179]
2	Me	Ph	H [k]		113–115		[179]
[b]				119–135/0,05	100		[179]
2	Me [c]	Me	Et	41/1–2		1,4153	[178]
2	Me	Me	n-Bu	78/5			[179]
3	Me [d]	Me	H	190–191/760	20	1,4151	[175, 176, 179]
3	Me	Ph	H	192–202/0,15			[179]
4	Me [e]	Me	H	81–83/3		1,4125	[179, 181]
5	Me [f]	Me	H	64–65/0,1		1,4122	[179, 181]
(66)							
1	Me	Me	H	206–208/760	37		[172–176, 179]
1	Me	Ph	H	200–206/0,1			[179]
1	Me	Me	n-Bu	95–98/0,25			[179]
1	MeO	MeO	H	173–175/0,05			[177]
[g]				70/0,5	>20	1,4308	[172, 173]
1	Me [h]	Me	Et	95–96/1–2		1,4410	[177]
2	Me [i]	Me	H	148–150/2	–12	1,4269	[172, 179]

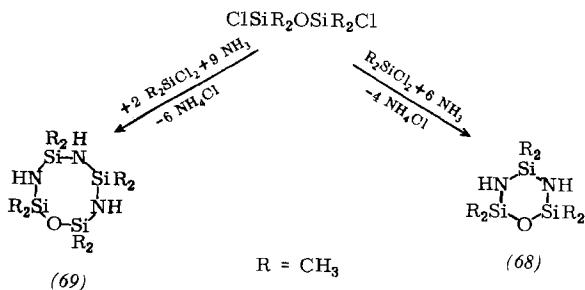
[a] $d_4^{20} = 0,9313$ [172]; [b] 2,2,4,4-Tetramethyl-6,6-diphenyl-1,5-dioxa-3-diaza-2,4,6-trisilacyclohexan; [c] $d_4^{20} = 0,9343$ [178]; [d] $d_4^{20} = 0,9921$ [175, 176]; [e] $d_4^{20} = 0,9683$ [180]; [f] $d_4^{20} = 0,9690$ [180]; [g] 4,4,8,8-Tetra-methyl-2,2,6,6-tetraethyl-1,5-dioxa-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasila-cyclooc-tan; [h] $d_4^{20} = 0,9470$ [178]; [i] $d_4^{20} = 0,9756$ [172]; [j] Konfiguration nicht bestimmt; [k] meso-Form.



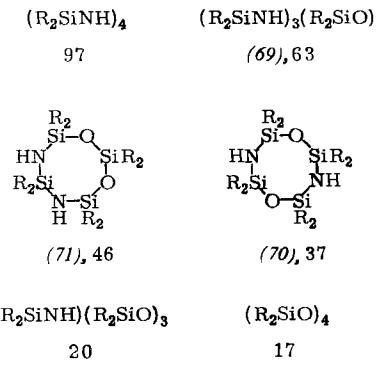
verläuft z. B. bei $R^2=C_2H_5$, $R=R^1=CH_3$, $n=2$ mit überschüssigem Äthylamin in Gegenwart von $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$ bereits bei $-20^{\circ}C$ quantitativ^[178]. Wahrscheinlich bildet sich (67) nicht streng nach Gleichung (x), sondern über cyclische Siloxazane, die jedoch unter den Bedingungen der Reaktion (Überschuß an Amin) sofort unter Ringöffnung weiterreagieren.

Andrianov et al.^[181, 182] stellten durch Coammonolyse von 1,3-Dichlor-tetramethyl-disiloxan und Dimethylchlor-silan (1:1 bzw 1:2) sechs- (68) bzw. achtgliedrige cyclische Siloxazane (69) dar, [(68), R=CH₃, Fp = 47 °C; (69), R=CH₃, Fp = 63 °C].

Dieselben Autoren^[182] isolierten aus den Produkten der Ammonolyse eines 1,5-Dichlor-hexamethyltrisiloxan-/Di-



methyldichlorsilan-Gemisches (1:1) die zum 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,5-dioxa-3,7-diaza-cyclooctan (70) [173-176] isomere 1,3-Dioxa-5,7-diaza-Verbindung (71) (Schema 3).



Schema 3. Übergänge zwischen Cyclotetrasilazanen und Cyclotetrasiloxanen. Die Zahlen unter den Formeln geben die Schmelzpunkte an [°C] (R=CH₃).

Siloxazane können mit Ammoniumhalogeniden unter teilweiser Zersetzung in Siloxane sowie alkalischen Katalysatoren zu (über dreifach silylierten Stickstoff) vernetzten Polymeren und Oligomeren polymerisiert werden [176, 176a]. Die NH-Bindung in Siloxazanen wird von Metallorganylen oder NaNH_2 nicht metalliert, sondern es werden die SiO -Bindungen gespalten [176].

Während der SiOSi-Bindungswinkel in (65) mit $n=2$ ($R=R^1=CH_3$, $R^2=H$) dem im Hexamethylcyclotrisiloxan entspricht, ist der Winkel der SiNSi-Bindung (133°) deutlich größer als der in Hexamethylcyclotrisilazan (117°)^[176]. Möglicherweise ist die Ringspannung in diesen Verbindungen [(65) mit $n=2$] verantwortlich für die abnormal geringe hydrolytische Stabilität der sechsgliedrigen Cyclosiloxane. Die SiN-Bindungen in achtgliedrigen Cyclosiloxazanen [(66) mit $n=1$] sind dagegen bedeutend stabiler als die in Cyclosilazanen^[179]. Cyclosiloxazane [z. B. (66) mit $n=1$, $R=R^1=CH_3$, $R^2=H$] haben ausgezeichnete thermische Stabilität, verbunden mit einem großen Flüssigkeitsbereich. Sie sind bei $450^\circ C$ stabiler als Cyclotetrasiloxane oder Cyclotrisilazane^[183, 185].

Die relativen thermischen Stabilitäten einiger Heterocyclen mit Si, N oder O bei 450 °C^[183, 184] sind im folgenden zusammengestellt.

Verb.	(66) n = 1 R = R ¹ = R ² = Me	(7a) (MeNSiMe ₂) ₃	(7e) (HNSiMe ₂) ₃	(OSiMe ₂) ₄
Gas [ml/g] ^[*]	0.10	0.24	0.58	0.82

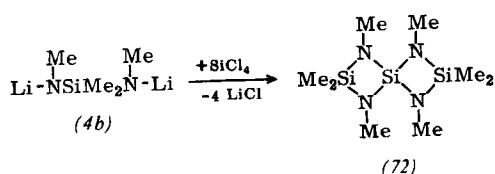
[*] ml Gas/g Substanz, das in 1.5 Std. gebildet wird

7. Spirane mit SiN-Bindungen

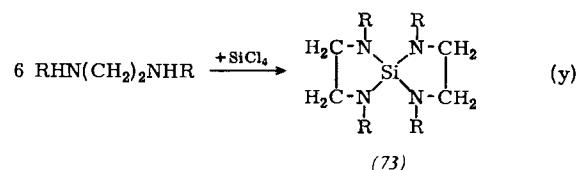
Die Darstellung von Spirosilazanen gelingt im Prinzip durch Kondensation eines Tetrahalogensilans mit einem Diamin oder Diaminosilan (eventuell in Form der Dilithiumverbindung). So erhält man Octamethylspiro-[3.3]trisilazan (72) ($K_p = 39\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ Torr}$, $F_p = 34\text{ }^\circ\text{C}$) aus Siliciumtetrachlorid und (4b)^[18]

[183] Siehe [64], S. 11.

[184] *Th. W. Ray u. R. E. Burks jr.*, vgl. *Ann. Rep.*, Southern Research Inst., Birmingham, Alabama, 28. Feb. 1962, S. 42.



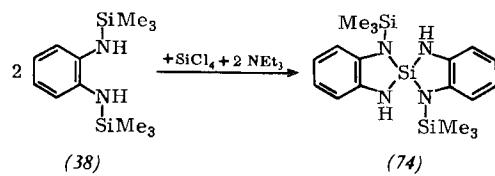
und 1,4,6,9-Tetraza-5-silaspiro[4.4]nonane (73) – ähnlich wie die 5-Germaspirane – nach Gleichung (y) [185].



R	Kp [°C/Torr] Fp [°C]	nD ²⁰
(73a) Me	75/8	1,4640
(73b) Et	123/7	1,4677
(73c) p-Toy	300–304	
(73d) Me ₃ Si	206 [151]	

Während N,N'-Dialkyl-äthylendiamine bei 40–60 °C in Benzol glatt zu (73) reagieren, setzen sich die arylierten Diamine nur zögernd und mit schlechten Ausbeuten um. Aus NMR-Daten wird auf Planarität der Ringe in den alkylierten 1,4,6,9-Tetraza-5-silaspiro[4.4]nonanen (73) geschlossen [185].

Mit N,N'-Bis-trimethylsilyl-o-phenylenediamin (38) lässt sich die an nur zwei Stickstoffatomen trimethylsilylierte Spiroverbindung (74) (Fp = 200 °C) aufbauen [158]. Siliciumtetrachlorid reagiert sowohl mit der N–H- als auch mit der N–Si-Bindung [vgl. Gleichung (v)].

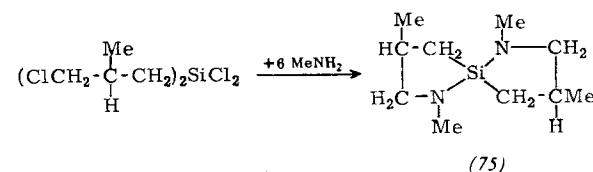


1,4,6,9-Tetrakis-trimethylsilyl - 1,4,6,9 - tetraza - 5 - sila-spiro[4.4]nonan (73d) wurde aus den Produkten der Umsetzung von 1,3-Bis-(trimethylsilyl)2,2-dichlor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan mit Äthylendiamin/Trimethyl-

[185] C. H. Yoder u. J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 3, 1329 (1964).

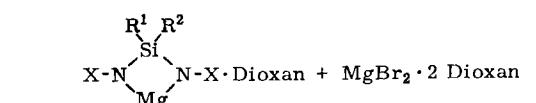
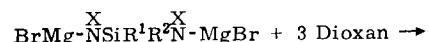
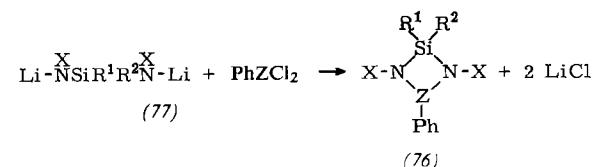
chlorsilan isoliert [151]. Die Verbindung ist bemerkenswert resistent gegen Hydrolyse.

Über die Darstellung von Tetramethyl-1,6-diaza-5-silaspiro[4.4]nonan (75) wird in einer Patentschrift [186] berichtet.



8. Sonstiges

Umsetzung von Monoorganobordichlorid oder Di-halogeniden des dreiwertigen Phosphors mit dem metallierten Silazan (77) führt zu Diazasilaboretidinen (76a), (76c) bzw. Diazaphosphasiletidinen (76b), (76d) [12]. Magnesium lässt sich über die Digrignard-Verbindung in den Ring einführen [29] (X=(CH₃)₃Si, R¹=R²=CH₃, Sublimation bei 140 °C/1 Torr).



X	Z	R ¹	R ²	Kp [°C/Torr] Fp [°C]	nD ²⁰	Lit.
(76a) Me ₃ Si	B	Me	Me	90–91/1,2	1,4738	[12]
(76b) Me ₃ Si	P	Me	Me	107/4	1,5029	[12]
(76c) Ph	B	Ph	Ph	268–270		[29]
(76d) Ph	P	Ph	Ph	212		[29]

Herrn Dr. Ionel Haiduc (Cluj, Rumänien) danke ich für wertvolle, russische Literatur betreffende Hinweise, Herrn Dr. L. Maier (Zürich, Schweiz) für Diskussionen.

Eingegangen am 7. Mai 1965 [A 528]

[186] Franz. Pat. 1330624 (1963), Dow Corning Comp., Erf.: J. L. Speier jr.