

WALTER FINK

Beiträge zur Chemie der Si–N-Bindung, II¹⁾

Zur Kenntnis von
***N,N'*-Bis-trimethylsilyl-tetramethylcyclodisilazan und anderen**
4 gliedrigen Silicium und Stickstoff enthaltenden Ringen

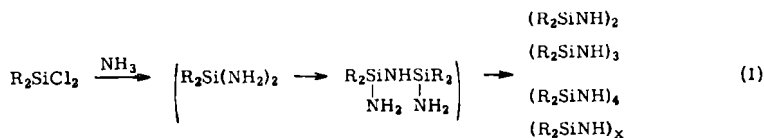
Aus der Monsanto Research SA, Zürich

(Eingegangen am 31. Oktober 1962)

Bei der Thermolyse von *N*-trimethylsilylierten Hexamethylcyclotri- und Octamethylcyclotetrasilazanen wird das Auftreten von *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-tetramethylcyclodisilazan (III) beobachtet. Der Zerfall von *N*-trimethylsilyl-substituierten permethylierten Silazanketten sowie die Disproportionierung von Lithium-silazanen liefert ebenfalls III. Dieses (sowie Derivate) wird dargestellt durch die Reaktion von bifunktionellen Lithium-silazanen mit Siliciumchloriden. Die Verwendung von Bor- oder Phosphorchloriden führt zu *N,N'*-bis-trimethylsilyl-substituierten heterocyclischen Silazanen.

Über 4gliedrige siliciumhaltige Ringe ist bisher wenig bekannt. Lediglich einige Cyclodisilthiane^{2,3)} und cyclische Silylphosphine⁴⁾ wurden beschrieben. Im folgenden soll über die Darstellung von Silicium und Stickstoff enthaltenden 4gliedrigen Ringen berichtet werden.

Die Reaktion von Diorganodichlorsilan R_2SiCl_2 mit Ammoniak liefert — je nach der Art der organischen Gruppen — Polysilazane oder Cyclotrisilazane oder Gemische von Cyclotri- und Cyclotetrasilazanen:



Ein Cyclodisilazan $(R_2SiNH)_2$ wurde bisher nicht isoliert, obwohl dessen Bildung im Prinzip möglich sein sollte, wenn man einen intramolekularen Ringschluß der beiden Aminogruppen in Tetraorgano-diaminodisilazan (für dessen Existenz Anzeichen vorliegen⁵⁾) in Betracht zieht.

- 1) I. Mitteil.: W. FINK, Helv. chim. Acta **45**, 1081 [1962]; W. FINK, Angew. Chem. **73**, 736 [1961].
- 2) D. J. PANCKHURST, C. J. WILKINS und P. W. CRAIGHEAD, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3395.
- 3) V. GUTMANN, P. HEILMAYER und K. UTVARY, Mh. Chem. **92**, 943 [1961].
- 4) G. W. PARSHALL und R. V. LINDSEY, JR., J. Amer. chem. Soc. **81**, 6273 [1959].
- 5) E. LARSSON und L. BJELLERUP, J. Amer. chem. Soc. **75**, 995 [1953].

Bei der Thermolyse von *N*-trimethylsilyl-substituierten Permethylcyclotri- und cyclotetrasilazanen¹⁾ mit mehr als zwei Trimethylsilylgruppen am Ring beobachteten wir das Auftreten einer in schönen Nadeln (monoklin) kristallisierenden Substanz mit Schmelzpunkt 39° und der Summenformel C₁₀H₃₀N₂Si₄. Die gefundenen Molekulargewichte betragen in Übereinstimmung mit der Summenformel 298 ± 5 (kryoskop. in Benzol) und 294.3 (durch Röntgenstrukturanalyse). Es handelt sich um *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-tetramethylcyclodisilazan (III), einem planaren Molekül, dessen Struktur von P. J. WHEATLEY⁶⁾ bestimmt wurde. Der mittlere Si—N-Abstand beträgt 1.72 Å. Die Si—Si-Distanz ist 2.47 Å, nähert sich also bereits der Länge der Si—Si-Bindung in Si₂Cl₆ oder Si₂H₆ (2.3 Å). Damit wird verständlich, warum es nicht möglich ist ein Cyclodisilazan nach (1) zu isolieren. Um die bei der starken Annäherung der Si-Atome in einem Disilazan-Ring auftretenden, die Ringerweiterung bewirkenden Kräfte zu kompensieren, sind normale Si—N-Bindungen zu schwach (der Si—Si-Abstand in Hexamethylcyclotrisilazan oder Octamethylcyclotetrasilazan ist etwa 2.8 Å!).

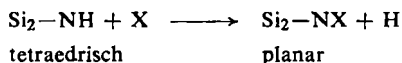
Daß eine Verstärkung der Si—N-Bindung durch Erhöhung des d_π-p_π-Bindungsanteils (negative Substitution am Silicium⁷⁾) tatsächlich eine Ringverkleinerung vom Cyclotetrazum Cyclotrisilazan hin bewirkt, ist aus der Tabelle ersichtlich.

Tab. 1. Ringverkleinerung in Cyclosilazanen bei zunehmend negativer Substitution am Silicium. Angaben in %.

R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅
(R ₂ SiNH) ₃	45 ⁸⁾	81 ⁹⁾	76 ⁹⁾	62 ⁵⁾
(R ₂ SiNH) ₄	51	12	0	0

Jedoch ist dieser Effekt zu schwach, um über Cyclotrisilazane hinaus zu Cyclodisilazanen zu gelangen.

Erzwingt man durch entsprechende Substitution des Silazanwasserstoffs die Planarität des Stickstoffs,



so wird durch die nun mögliche verstärkte Einbeziehung der π-Elektronen des Stickstoffs in die Si—N-Bindung die Festigkeit dieser weiter erhöht¹⁰⁾.

Wie groß die gewinnbare Verstärkung der Si—N-Bindung beim Übergang vom tetraedrischen zum planaren System ist, kann schwer abgeschätzt werden. Sie erscheint uns jedoch sehr beträchtlich.

Der Abbau der trimethylsilyl-substituierten Ringe läßt sich besonders bequem bei *N,N',N''*-Tris-trimethylsilyl-octamethylcyclotetrasilazan (I) verfolgen *):

*) Freie Valenzstriche am Si bedeuten in allen Fällen CH₃-Gruppen.

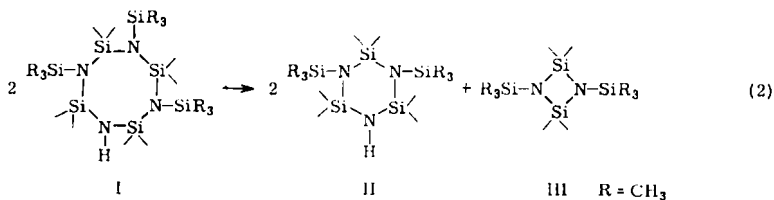
6) J. chem. Soc. [London] 1962, 1721.

7) H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. 299, 148 [1959].

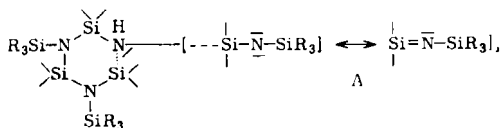
8) S. D. BREWER und C. P. HABER, J. Amer. chem. Soc. 70, 3888 [1948].

9) Eigene Versuche.

10) Weitere Mitteilungen in Vorbereitung.



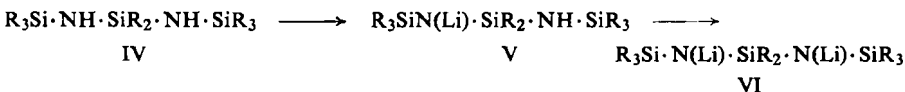
Unter Ringverkleinerung wird III neben *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-hexamethylcyclo-trisilazan (II) gebildet. (2) verläuft über eine Ringöffnung des 8gliedrigen Silazanrings, Ringschluß zum 6gliedrigen Ring und Bildung von A



das zu III dimerisiert¹¹⁾.

Der Reaktionsverlauf wird verständlich, wenn man bedenkt, daß durch die Silylierung von 6- oder 8gliedrigen Silazanringen zwar die einzelnen Si_3N -Gruppierungen planar werden, nicht jedoch die Ringe selbst. Die durch Mesomerie gewinnbare Verstärkung der Si-N-Bindungen dürfte daher in diesen Molekülen weitaus geringer sein als in III. Sie gehen in die energetisch stabileren Konfigurationen III und *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-hexamethylcyclo-trisilazan (II) über. Für letzteres scheint Resonanz über zwei in der Ringebene liegende Si_3N -Gruppen möglich zu sein.

Das Auftreten von III wurde auch bei allen Versuchen, aus Mono- oder Dilithium-silazanen mit bifunktionellen Chlorsilanen längere *N*-trimethylsilylierte Silazanketten aufzubauen, beobachtet. Das hierfür benötigte Monolithium-octamethyltrisilazan (V) und Dilithium-octamethyltrisilazan (VI) wurde aus Octamethyltrisilazan (IV) und Butyllithium dargestellt:



Während VI durch Destillation (leichte Zers.) in 77–82-proz. Ausbeute gewonnen wird, bereitet die Reindarstellung von V Schwierigkeiten. Es disproportioniert während der Destillation im Hochvakuum z. T. zu IV und VI.

Das Gleichgewicht liegt infolge des rasch abdestillierenden Octamethyltrisilazans (IV) ($\text{Sdp.}_{10} 72^\circ$, V: $\text{Sdp.}_{0.2} 125\text{--}128^\circ$, VI: $\text{Sdp.}_2 172^\circ$) auf der Seite von VI. Bei schneller Destillation ist V in etwa 50-proz. Ausbeute faßbar.

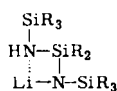
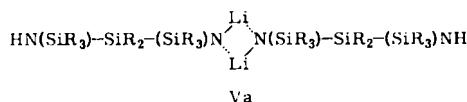
V ist (in CCl_4) überraschenderweise nicht dimer (Va) sondern monomer¹²⁾. Wir führen dies auf intramolekulare koordinative Absättigung des Alkaliatoms zurück (Vb).

VI ist in unpolaren Lösungsmitteln dimer (VIa) und nicht polymer, wie zu erwarten wäre. $\text{R}_3\text{Si}[\text{N}(\text{SiR}_3)]\text{--SiR}_2\text{N}(\text{SiR}_3)\text{--Li}$ (VII) schließlich liegt in Lösung (CCl_4) monomer vor. Auch in diesem Falle nehmen wir wegen der überraschenden Stabilität der Verbindung und

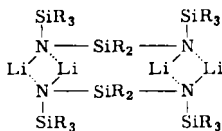
¹¹⁾ A konnte abgefangen werden. Darüber wird zu gegebener Zeit berichtet.

¹²⁾ Vgl. U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. 94, 1542 [1961].

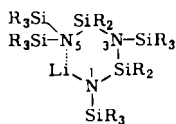
ihres im Vergleich zu VI niederen Siedepunktes eine intramolekulare Absättigung des Li-Atoms über N-3 oder N-5 an.



Vb



VI



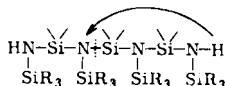
VII

VII ist durch Reaktion von $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NSi}(\text{R}_2)\text{Cl}$ (VIII)¹³ mit VI im Verhältnis 1:1 bei 150° und 100 at in 35–39-proz. Ausbeute (nach der Destillation) darstellbar.

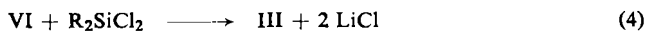
Versucht man aus V und R_2SiCl_2 ein längerkettiges Silazan aufzubauen, so erhält man 30–45% III und die Hälfte des eingesetzten V als Octamethyltrisilazan (IV) zurück:



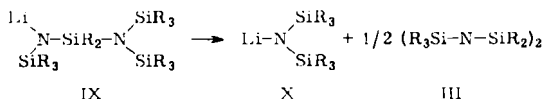
Es handelt sich bei dieser Reaktion sicherlich um den einfachen Zerfall einer Silazankette unter H-Wanderung



Eine mögliche Disproportionierung^{*)} von V (s. o.) und eine sich anschließende Reaktion von VI mit R_2SiCl_2 ist nicht wahrscheinlich.



VI reagiert mit Trimethylchlorsilan *nicht* wie zu erwarten zu 1.5-Hexamethyl-2.4-bis-[trimethylsilyl]-3.3-dimethyl-trisilazan, $\text{R}_3\text{SiN}(\text{SiR}_3)\text{-SiR}_2\text{-(SiR}_3\text{)NSiR}_3$, sondern nach Einführung einer Silylgruppe disproportioniert das Monolithium-silazan IX zu III und Lithium-hexamethyldisilazan (X), welches sich mit dem Überschuß an Trimethylchlorsilan weiter zu Tris-[trimethylsilyl]-amin umsetzt.



Die unter denselben Reaktionsbedingungen wie in (4) durchgeführte Umsetzung von V mit einem Überschuß an R_3SiCl ergab lediglich III neben Octamethyltrisilazan (IV) und harzartige Rückstände, jedoch kein $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{N}$.

^{*)} Die Disproportionierungen sind der Einfachheit halber intramolekular angenommen. Es kann sich jedoch ebensogut um intermolekulare Reaktionen handeln.

¹³⁾ U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 337 [1961].

Auch die Reaktionen von VII mit R_2SiCl_2 oder R_3SiCl liefert III in etwa 40-proz. Ausbeute neben harzartigen Produkten. Der Umsatz, bezogen auf LiCl, beträgt bei allen Reaktionen 80–100%.

Als bestes Verfahren zur Darstellung von III sowie seiner Derivate hat sich die Umsetzung von VI mit bifunktionellen Organochlorsilanen in Hexan oder Benzol erwiesen (siehe Gleichung (4)).

Die Verbindungen werden in guten Ausbeuten erhalten (ihre physikalischen Daten, die Frequenzen der IR-Spektren sowie die Analysendaten sind in den Tabellen 2, 3 und 5 zusammengefaßt).

Tab. 2. *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-substituierte 4gliedrige Si-N-Ringe

Verb. Nr.	Formel	Sdp./Torr	Schmp. *)	n_D^{20}	
III	$(R_2SiNSiR_3)_2^{**}$	85°	7	38–39°	1.4237***)
XI	$(R(C_2H_5)SiNSiR_3)_2$	74°	0.9		1.4502
XII	$(R_2SiNSiR_3)[(C_2H_5O)_2SiNSiR_3]$	79.5°	1.5		1.4312
XIII	$(R_2SiNSiR_3)(Cl_2SiNSiR_3)$	118°	21	28–29°	1.4360***)
XIV a	$(R_2SiNSiR_3)(C_6H_5BNSiR_3)$	90–91°	1.2	20–22°	1.4783
XIV b	$(R_2SiNSiR_3)(C_6H_5PNSiR_3)$	107°	4		1.5029
XV	$[(C_2H_5)_2SiNSiR_3]_2$	80.5–82.0°	0.9		

R = CH₃. *) Nicht korrigiert. **) d_4^{20} 0.998. ***) Als n_D^{45} der Schmelze.

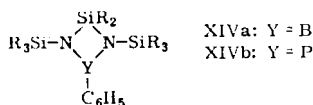
Tab. 3. Frequenzen [cm⁻¹] der IR-Spektren der Verbindungen III, XI, XII, XIII, XIV a und XIV b

III:	2965 vs, 2900 m, 1435 m, 1403 m, 1350 s, 1313 m, 1255 vs, 1032 m, 907 vs, 855 vs, 795 s.
XI:	2955 vs, 2875 m, 1460 m, 1410 m, 1255 s, 1025 vs, 967 m, 945 s, 870 vs, 788 s, 756 vs.
XII:	2963 vs, 2890 m, 1450 m, 1395 s, 1170 s, 1105 s, 1085 s, 1037 vs, 965 m, 880 vs, 863 s, 842 s, 795 s.
XIII:	2990 vs, 2920 m, 1410 m, 1321 m, 1256 s, 1130 m, 1070 m, 905 vs, 845 vs, 790 s.
XIV a:	3060 m, 2930 vs, 2890 m, 1950 m, 1875 m, 1810 m, 1605 m, 1500 m, 1438 m, 1405 m, 1355 s, 1325 s, 1255 vs, 1205 vs, 1070 m, 1050 s, 1025 vs, 1005 s, 920 s, 880 vs, 845 vs, 795 s.
XIV b:	3075 m, 2980 vs, 2905 m, 1960 m, 1880 m, 1815 m, 1485 m, 1420 s, 1405 m, 1350 m, 1300 m, 1255 vs, 1140 m, 1120 m, 1090 s, 1065 m, 995 vs, 873 vs, 842 vs, 785 s.

Die Abtrennung von Nebenprodukten bereitet keine Schwierigkeit. Alle bisher dargestellten Cyclodisilazane haben sich thermisch recht beständig gezeigt. Gegenüber Säuren und Laugen sind sie etwas weniger stabil als dreifach silylsubstituierte Amine oder dreifach silylsubstituierte Cyclotrisilazane. Verbindungen mit verschiedenen Alkylgruppen am selben Si-Atom zeigten unter den Bedingungen der Darstellung Dismutationen. So wird bei der Darstellung von $[(CH_3)_3SiNSi(CH_3)(C_2H_5)]_2$ (XI) neben III auch $[(CH_3)_3SiNSi(C_2H_5)_2]_2$ (XV) (14.3%) isoliert. Reines XI dismutiert jedoch nicht. Offenbar ist die Dismutation abhängig vom Reaktionsmedium.

Verwendet man in (4) an Stelle der Siliciumchloride z. B. bifunktionelle Bor- oder Phosphorchloride, so gelangt man zu einer neuen Klasse heterocyclischer Silicium,

Stickstoff und die entsprechenden Nichtmetalle enthaltender Verbindungen der allgemeinen Formel



Diese sind relativ stabil und fallen in befriedigenden Ausbeuten an. Sie tendieren jedoch mehr dazu, in polymere Produkte überzugehen, als die nur Si und N enthaltenden 4gliedrigen Ringe.

Mein besonderer Dank gilt den Herren A. WENGER und H. U. KELLENBERGER für ihre gewissenhafte Unterstützung bei der Durchführung der Versuche und Dr. Ing. A. SCHOELLER (Kronach/Ofr.) für die Ausführung der Mikroanalysen; Dr. P. J. WHEATLEY danke ich für hilfreiche Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trimethylchlorosilan, Dimethyldichlorsilan und Phenylphosphordichlorid standen in reiner Form zur Verfügung. Butyllithium in n-Hexan (5.8–6n) wurde durch den Handel bezogen. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCl}_2$ ¹⁴⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ ¹⁵⁾ und Hexamethyldisilazan¹⁶⁾ wurden nach bekannten Methoden hergestellt. Methyl-äthyl-dichlorsilan wurde durch Grignardierung von käuflichem Methyltrichlorsilan in 60–70-proz. Ausb. erhalten. Die Darstellung von Octamethyltrisilazan (IV) erfolgte nach WANNAGAT¹³⁾.

Darstellung der Lithium-silazane V, VI und VII

Monolithium-octamethyltrisilazan (V): Zu einer Lösung von 24.4 g (0.1 Mol) IV in 50 ccm Hexan wurden langsam unter Eiskühlung und N_2 6.4 g (0.1 Mol) *Butyllithium* in 145 ccm Hexan zugetropft. Nach 1½ stdg. Rühren bei 20–30° wird das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend abdestilliert und der Rückstand möglichst schnell fraktioniert. Man erhält 5.8 g IV (92.0%) und 12.0 g V (48%). Als hochsiedende Fraktion wurden 5.2 g VI isoliert (82.3%). V: Sdp._{0.2} 125–128°, n_D^{20} 1.4608.

$\text{C}_8\text{H}_{25}\text{LiN}_2\text{Si}_3$ (240.5) Ber. C 39.94 H 10.47 N 11.64

Gef. C 39.01 H 10.50 N 11.55

Mol.-Gew. 264.0, 253.8 (kryoskop. in CCl_4)

Dilithium-octamethyltrisilazan (VI): wird wie oben beschrieben, jedoch unter Verwendung der doppelten Menge *Butyllithium* (12.8 g = 0.2 Mol) hergestellt. Die Destillation über eine Vigreux-Kolonne (20 cm) liefert VI als kristalline, wachsartige Substanz in 82.3-proz. Ausb. (21.1 g). Sdp.₂ 172°, Schmp. 60–70° (Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si}_3$ (246.4) Ber. C 38.98 H 9.84 N 11.36

Gef. C 39.09 H 9.72 N 11.1 Mol.-Gew. 503.1 (kryoskop. in CCl_4).

$\text{R}_3\text{Si}(\text{N}(\text{SiR}_3)-\text{SiR}_2)_2\text{N}(\text{SiR}_3)\text{Li}$ (VII): 28.15 g (0.11 Mol) VI werden zusammen mit 27.94 g (0.11 Mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (VIII) 5 Stdn. in einem Autoklaven auf 150° bei 100 at erhitzt. Der Autoklaveninhalt wurde mit Hexan aufgenommen, das LiCl (4.53 g =

¹⁴⁾ W. C. SCHUMB und A. J. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. **69**, 726 [1947].

¹⁵⁾ J. E. BURCH, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4916.

¹⁶⁾ R. O. SAUER und R. H. HASEK, J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 [1946].

Tab. 4. Darstellung der Substanzen III, XI, XII, XIII, XIV a und XIV b

Verbindung Nr.		III	XI	XII	XIII	XIV a	XIV b
Dilithium- Verb.	Nr.	VI	3-Äthylverb. von VI	VI	VI	VI	VI
	g	22.1	47.0	24.6	31.1	24.6	17.2
	Mole	0.089	0.18	0.1	0.12	0.1	0.07
	Lösungsmittel (g)	70 a)	100 a)	50 a)	50 a)	50 b)	100 b)
Reaktions- Partner	Reaktions-Partner	R ₂ SiCl ₂	R(C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂	(C ₂ H ₅ O) ₂ SiCl ₂	SiCl ₄	C ₆ H ₅ BCl ₂	C ₆ H ₅ PCl ₂
	g	11.5	25.8	19.0	21.4	15.9	12.4
	Mole	0.089	0.18	0.1	0.12	0.1	0.07
	Lösungsmittel (g)	30 a)	20 a)	20 a)	50 a)	100 b)	50 b)
Reaktions- Partner	Reaktionszeit (Std.n.)	8	6	7	7	3	1
Reaktions- Partner	Reaktiontemp. (°C)	144	150—160 c)	144 d)	150 c)	68 d)	30 d)
Reaktions- Partner	Umsatz (g LiCl)(%)	7.5 (98)	15.4 (99)	8.5 (100)	9.3 (87)	8.1 (95)	5.4 (91)
Reaktions- Partner	Ausb. (%)	81	65 e)	47.8	72.3	55	43.5

a) Xylol-Isomerengemisch Sdp. 137—143°. b) n-Hexan. c) Im Autoklaven bei 1—3 at.

d) Bei Zugabe der Halogenverbindung muß auf 0° gehalten werden. e) Neben 12% III und 14.3% XV.

Tab. 5. Analysen der Substanzen III, XI, XII, XIII, XIV a, XIV b und XV

Verb. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew. *)	C	H	N	Si	Anderes
III	$C_{10}H_{30}N_2Si_4$	Ber. 290.7	41.31	10.40	9.65	38.64	
		Gef. 294, 298	41.70	10.48	9.57	38.12	
XI	$C_{12}H_{34}N_2Si_4$	Ber. 318.8	45.21	10.75	8.79	35.24	
		Gef. 333, 324	45.43	10.46	8.80	36.22	
XII	$C_{12}H_{34}N_2O_2Si_4$	Ber. 350.8	41.03	9.77	7.98	32.03	
		Gef. 336, 343	40.57	9.87	7.85	32.50	
XIII	$C_8H_{24}Cl_2N_2Si_4$	Ber. 331.6	28.98	7.30	8.45	33.90	Cl 21.39
		Gef. 326, 328	28.61	7.32	8.35	34.26	22.09
XIV a	$C_{14}H_{29}BN_2Si_3$	Ber. 320.5	52.48	9.12	8.74	26.29	B 3.37
		Gef. 326**, 348	52.45	9.10	8.58	26.27	3.60
XIV b	$C_{14}H_{29}N_2PSi_3$	Ber. 340.6	49.36	8.58	8.22	24.74	P 9.09
		Gef. 347	49.86	8.86	7.46	24.67	9.02
XV	$C_{14}H_{38}N_2Si_4$ ***)	Ber. 346.8	48.48	11.04	8.09	32.40	
		Gef. 320, 318	47.29	10.52	8.45	32.24	

*) Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte kryoskopisch in Benzol.

**) Ebullioskopisch in Benzol bei sehr niedriger Konzentration von XIV a.

***) Die Verbindung wurde nicht vollkommen rein erhalten.

93.5%) durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel bei At-Druck abdestilliert. Der viskose Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonnen (20 cm) fraktioniert. Ausb. an VII 35–39%. Sdp._{1.5} 140–140.5°.

C₁₆H₄₈LiN₃Si₆ (458.06) Ber. C 41.95 H 10.56 N 9.17

Gef. C 42.28 H 10.89 N 9.7 Mol.-Gew. 440 (kryoskop. in CCl₄)

Als Rückstand verbleiben harzartige Produkte.

Durch Verwendung von Lösungsmitteln konnte die Ausbeute nicht erhöht werden. Das Arbeiten ohne Druck gibt schlechtere Ausbeute. Höherer Druck oder höhere Temperaturen führen zu starken Zersetzungen¹⁰⁾.

Dilithium-1.1.1.3.5.5.5-heptamethyl-3-äthyl-trisilazan wurde, wie bei VI beschrieben, dargestellt, jedoch nicht isoliert.

1.1.1.3.5.5.5-Heptamethyl-3-äthyl-trisilazan erhält man über Lithium-bis-trimethylsilylamid durch Umsetzung mit (CH₃)(C₂H₅)SiCl₂, Ammonolyse des resultierenden Bis-trimethylsilyl-methyl-äthyl-chlorsilyl-amins und Umlagerung von [(CH₃)₃Si]₂NSi(CH₃)(C₂H₅)—NH₂ (Sdp.₁₂ 97–98°, Ausb. 84%). Sdp.₁₄ 85–87°, n_D²⁰ 1.4333.

C₉H₂₈N₁₀Si₃ (248.6) Ber. C 43.48 H 11.35 N 11.27

Gef. C 43.31 H 11.40 N 10.8 Mol.-Gew. 241.3 (kryoskop. in CCl₄)

Darstellung der Si—N-Ringe: Die Verbindungen III, XI, XII, XIII, XIVa, XIVb wurden alle auf prinzipiell ähnliche Weise hergestellt. Das Dilithium-silazan (VI oder die entspr. 3-Äthyl-Verbindung) wurde in einem Lösungsmittel vorgelegt (bei XIII wurde das Chlorid vorgelegt) und unter N₂ und starkem Rühren (wenn nötig unter Kühlung) die berechnete Menge Silicium-, Bor- oder Phosphorchlorid langsam zugetropft. LiCl wurde durch Zentrifugieren abgetrennt, und nach Abdestillation des Lösungsmittels der Rückstand über eine Drehbandkolonne fraktioniert.

Die Angaben zur Darstellung der einzelnen Verbindungen finden sich in Tab. 4.

Versuche zur Darstellung längerkettiger N-trimethylsilylierter Silazane

Umsetzung von V mit (CH₃)₂SiCl₂: Zu 24.0 g (0.1 Mol) V, gelöst in 40 ccm Xylol, tropft man bei 0° und unter N₂ die Lösung von 6.45 g (0.5 Mol) Dimethyldichlorsilan in 25 ccm Xylol. Dabei erfolgt Reaktion unter mäßiger Wärmetönung, jedoch ohne Abscheidung von LiCl. Nach etwa 1stdg. Erwärmen auf 120–130° wird das nunmehr ausgefallene LiCl abgetrennt (3.44 g = 81.5%), das Xylol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand (20.85 g) fraktioniert. Es wurden erhalten 9.31 g Octamethyltrisilazan (IV) und 11.53 g III (91.3 und 85.3% nach (3)).

Umsetzung von VII mit (CH₃)₃SiCl a) und (CH₃)₂SiCl₂ b):

a) Die Reaktion wurde wie im vorhergehenden Versuch beschrieben durchgeführt. 20.38 g (0.044 Mol) VII werden mit 4.8 g (0.044 Mol) Trimethylchlorsilan umgesetzt. Ausb. 8.9 g III.

b) 18.83 g (0.041 Mol) VII und 2.64 g (0.02 Mol) Dimethyldichlorsilan ergaben 8.93 g III sowie nicht aufgearbeitete polymere Rückstände.