

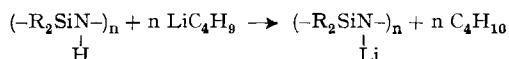
127. Beiträge zur Chemie der SiN-Bindung, I Darstellung und Zerfall cyclischer N-silylierter Silazane

von Walter Fink

(22. II. 62)

Dreifach silylsubstituierte Amine sind in letzter Zeit mehrfach dargestellt worden¹⁾. Im Rahmen einer Arbeit über Silazane beschäftigten wir uns u. a. mit cyclischen silylsubstituierten Silazanen. Im Folgenden sei über die Darstellung und die Eigenschaften von N-Trimethylsilyl-Si-permethyl-cyclosilazanen berichtet.

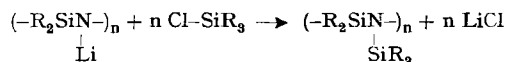
In Cyclosilazanen der Formel $[-R_2SiNH-]_n$ mit $n = 3$ und 4 ist, ähnlich wie bei den Disilazanen, der Ersatz des Silanzwasserstoffes durch eine Silylgruppe nicht direkt, sondern nur über eine vorherige Metallierung zu erreichen. Diese kann leicht mit Butyllithium in Hexan oder Benzol durchgeführt werden und verläuft in allen Fällen mit Umsätzen von 95–98%²⁾.



Durch Variierung der Molverhältnisse der eingesetzten Reaktionspartner Cyclosilazan und Butyllithium von 1:1 auf 1:3 (Cyclotrisilazan) oder 1:4 (Cyclotetrasilazan) erhält man über die Mono-, Di-, Tri- oder Tetralithiumcyclosilazane die entsprechenden einfach- oder höher N-silylierten Cyclosilazane.

Die Eigenschaften der Lithiumcyclosilazane sind vollkommen verschieden von denen der Silylalkaliamide³⁾. Während letztere ohne Zersetzung schmelzen und destilliert werden können, sowie einigermassen stabil gegen Sauerstoff sind, können die Lithiumderivate der Cyclosilazane ohne Zersetzung weder geschmolzen noch destilliert werden. Gegenüber Sauerstoff sind sie extrem empfindlich und entzünden sich im trockenen Zustand bei Luftzutritt. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist gering. Lediglich die Monolithium-Verbindung des Hexaphenylcyclo-trisilazans (X) zeigt gute Löslichkeit (Einfluss der Phenylgruppen) und geringe Sauerstoffempfindlichkeit (nur 1,16% Lithium).

Die Silylierung der Lithiumcyclosilazane mit Trialkylchlorsilan zu N-silylierten Cyclosilazanen bereitet keine Schwierigkeit. Sie kann mit den trockenen Lithium-



verbindungen unter N_2 oder einfacher direkt mit der bei der Metallierung erhaltenen Suspension von Lithiumcyclosilazan in Hexan oder Benzol durchgeführt werden.

¹⁾ W. FINK, unveröffentlicht; J. GOUBEAU & J. JIMENEZ-BARBERA, Z. anorg. allg. Chem. 303, 217 (1960); U. WANNAGAT & H. NIEDERPRÜM, *ibid.* 308, 337 (1961).

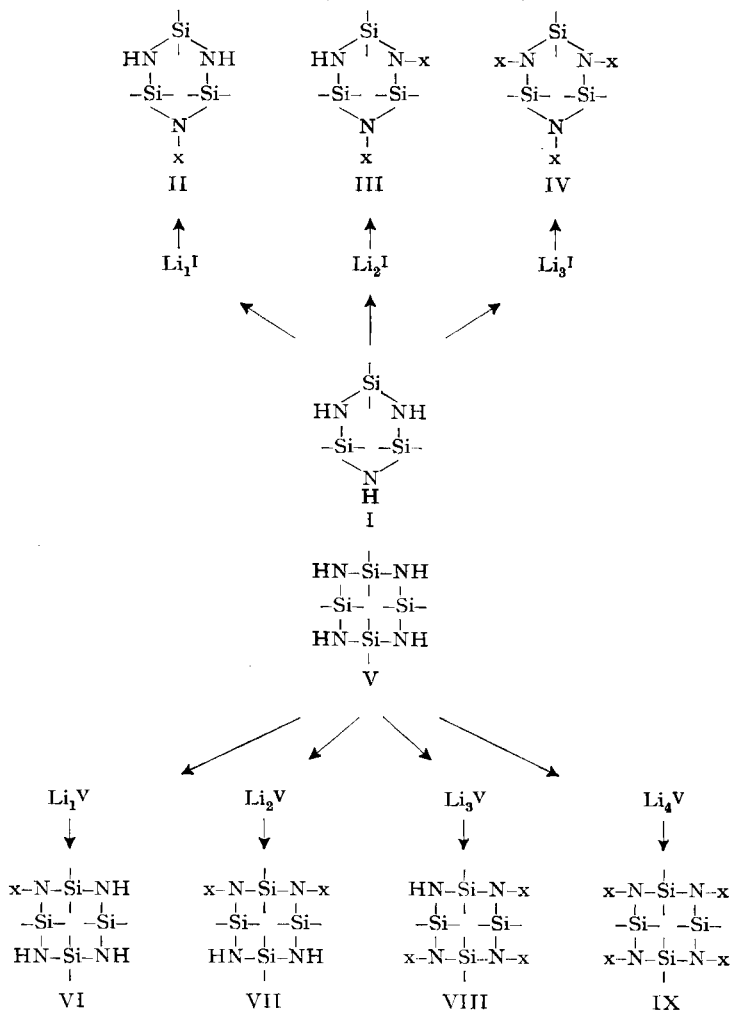
²⁾ W. FINK, Angew. Chem. 73, 467 (1961).

³⁾ U. WANNAGAT & H. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

Die Reaktion verläuft befriedigend erst bei Temperaturen zwischen 130–200° und leichtem Druck (heterogene Reaktion!). Dabei liegen die Umsätze – berechnet aus der gebildeten Menge Lithiumchlorid – zwischen 80 und 100%.

Ausgehend von Hexamethylcyclotrisilazan (I) und Octamethylcyclotetrasilazan (V) werden so über die einzelnen Lithiumverbindungen Li_1^{I} bis Li_3^{I} und Li_1^{V} bis Li_4^{V} mit Trimethylchlorsilan die Verbindungen II, III, IV, VI, VII, VIII und IX gebildet, wobei im Falle von II und IX nur aus den Zerfallsprodukten auf deren Existenz geschlossen wurde. Schema 1 gibt die Reaktionsschritte wieder; die wichtigsten physikalischen Daten der Verbindungen finden sich in Tabelle 1, die Ergebnisse der Analysen in Tabelle 4.

Schema 1. Darstellung der N-silylierten Cyclosilazane



$x = -\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Freie Valenz am Silicium bedeutet CH_3- .

Tabelle 1. *N-Silylierte Si-Permethyl (oder -Perphenyl)-cyclosilazane*

Verb. Nr.	Name	Sdp. / Torr	n_D^{20}	d_4^{20}	Smp.
III	N, N'-Bis-trimethylsilyl-hexamethyl-cyclotrisilazan	81,0–82,7° 2	1,4422	0,973	–74°
IV	N, N', N''-Tris-trimethylsilyl-hexamethyl-cyclotrisilazan	143–145° 0,9	1,4823	0,940	–43°
VI	N-Trimethylsilyl-octamethylcyclotetrasilazan	107–108,5° 1,5	1,4613		–17°
VII	N, N'-Bis-trimethylsilyl-octamethyl-cyclotetrasilazan	122–124° 3	1,4497	0,901	–32°
VIII	N, N', N''-Tris-trimethylsilyl-octamethyl-cyclotetrasilazan	132–133° 3	1,4582		–55°
XI	N-Trimethylsilyl-hexaphenylcyclotrisilazan	293–300° 1			80°
XIII	N, N'-Bis-trimethylsilyl-tetramethyl-cyclodisilazan	85° 7		0,998	38–39°

Alle N-trimethylsilylierten Si-Permethyl-cyclotri- und -cyclotetra-silazane sind leicht bewegliche, farblose Flüssigkeiten⁴⁾ von niederer Dichte und aminähnlichem Geruch. Ihre Abtrennung von Nebenprodukten ist in einigen Fällen schwierig (IV, VI). Gegen Wasser und starke Laugen sind vollkommen N-silylierte Cyclosilazane beständig; sie werden jedoch durch verdünnte Säuren langsam in Silanol und NH₃ zerlegt. Auffallend ist die durch die Silylgruppen bewirkte starke Erniedrigung der Schmelzpunkte. Dies tritt besonders bei den sich von Octamethylcyclotetrasilazan (V) ableitenden Verbindungen VI, VII und VIII deutlich hervor (Tab. 2).

Tabelle 2. *Schmelzpunkte der N-Trimethylsilyl-octamethyl-cyclotetrasilazane*

Verb. Nr.	Verbindung (R = CH ₃)	Smp.	Verb. Nr.	Verbindung (R = CH ₃)	Smp.
V	$[-R_3SiNH-]_4$	+ 97°	VII	$[-R_2SiNH-]_2[-R_2SiN(SiR_3)-]_2$	– 32°
VI	$[-R_2SiNH-]_3[-R_2SiN(SiR_3)-]$	– 17°	VIII	$[-R_3SiNH-] [-R_2SiN(SiR_3)-]_3$	– 55°

Das IR.-Spektrum der N-silylierten Cyclosilazane ist – wie das der dreifach silylierten Amine – sehr linienarm. Die Zuordnungen der Frequenzen lassen sich aus Tabelle 3 ersehen. Eine Besonderheit ist das Auftreten einer starken Bande im Bereich 1005–1040 cm⁻¹, die bisher bei allen cyclischen N-silylierten Silazanen – sowohl im 6- und 8- als auch im 4-gliedrigen System – gefunden wurde. Ihre Intensität steigt mit zunehmender Silylsubstitution. Im Hexamethylcyclotrisilazan und Octamethylcyclotetrasilazan findet sich diese Bande nicht⁵⁾ (Figur).

Asymmetrische SiOSi-Schwingungen, die ebenfalls eine starke Bande im Bereich 1020–1100 cm⁻¹ zeigen, liegen nicht vor; die Substanzen waren gas-chromatographisch rein. Eine Erklärung für das Auftreten dieser Bande steht noch aus.

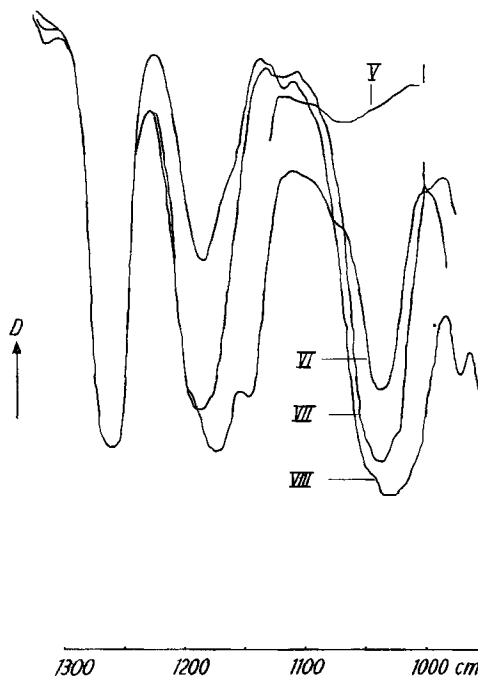
⁴⁾ In einem von vier Ansätzen erhielten wir neben IV eine Verbindung vom Sdp. 123°/3 Torr und Smp. 64°. Analysen, Molgewicht und IR.-Spektrum waren identisch mit denen von IV. Mit der Aufklärung der Struktur sind wir beschäftigt.

⁵⁾ H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. 298, 223 (1959).

Tabelle 3. IR.-Spektren der Verbindungen III, IV, VI, VII und VIII

Zuordnung	Verbindungen				
	III	IV	VI	VII	VIII
ν_s' SiC	678 <i>m</i>	675 <i>m</i>	682 <i>m</i>	682 <i>m</i>	680 <i>m</i>
ν_{as} SiC	795 <i>st</i>	798 <i>st</i>	795 <i>sst</i>	795 <i>sst</i>	790 <i>sst</i>
ρ CH ₃	843 <i>sst</i>	840 <i>sst</i>	835 <i>sst</i>	835 <i>sst</i>	833 <i>sst</i>
ρ CH ₃	885 <i>sst</i>	865 <i>sst</i>	875 <i>sst</i>	880 <i>sst</i>	878 <i>sst</i>
ν_{as}' SiXSi	933 <i>sst</i>	935 <i>sst</i>	925 <i>sst</i>	927 <i>sst</i>	918 <i>sst</i>
?	1032 <i>st</i>	1027 <i>sst</i>	1035 <i>m</i>	1035 <i>st</i>	1030 <i>sst</i>
γ NH	1185 <i>s</i>		1170 <i>st</i>	1183 <i>m</i>	1175 <i>m</i>
δ_s CH ₃	1257 <i>st</i>	1258 <i>st</i>	1257 <i>st</i>	1256 <i>st</i>	1255 <i>st</i>
δ_{as} CH ₃	1405 <i>m</i>	1410 <i>m</i>	1410 <i>m</i>	1410 <i>m</i>	1405 <i>m</i>
	1435 <i>m</i>	1436 <i>m</i>	1435 <i>m</i>	1435 <i>m</i>	1435 <i>m</i>
ν_s' CH ₃	2900 <i>m</i>	2905 <i>m</i>	2900 <i>m</i>	2900 <i>m</i>	2910 <i>m</i>
ν_{as} CH ₃	2963 <i>st</i>	2971 <i>st</i>	2975 <i>st</i>	2960 <i>st</i>	2970 <i>st</i>
ν NH	3400 <i>s</i>		3418 <i>st</i>	3380 <i>st</i>	3395 <i>ss</i>

Zahlenangaben in cm^{-1} ; *sst* = sehr stark; *st* = stark; *m* = mittel; *s* = schwach; *ss* = sehr schwach.

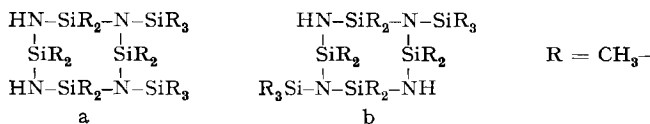


Ausschnitt aus dem IR.-Spektrum der Verbindungen V, VI, VII und VIII

Bei der Darstellung von VII waren prinzipiell zwei Reaktionsprodukte zu erwarten:

a) N,N'-Bis-trimethylsilyl- und b) N,N''-Bis-trimethylsilyl-octamethylcyclo-tetrasilazan. Die Isomeren waren im Mengenverhältnis 1:1 zu erwarten, wenn man

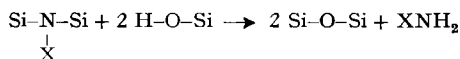
ihre Stabilität als ähnlich annimmt, und voraussetzt, dass alle 4 Silazanwasserstoffe gleichwertig und gleich leicht ersetzbar sind:



Es wurde jedoch nur ein Reaktionsprodukt isoliert. Man kann annehmen, dass zwar a und b gleichwohl nebeneinander gebildet werden, ein Isomeres jedoch instabil ist und während der Destillation oder bereits bei der Silylierung zerfällt oder sich in das stabile Isomere umlagert. Der Umlagerung unter Silylwanderung ist dabei der Vorrang zu geben, da man das Verhältnis Reaktionsprodukt zu polymerem Destillationsrückstand (der überall dort gefunden wird, wo einer Dismutation der Ringe eine Zersetzung parallel läuft) 5,9:1 findet und nicht 1:1, das man erhalten müsste, wenn eine 100-proz. Zersetzung des instabilen Isomeren erfolgen würde. Eine Disproportionierung des Lithiumcyclosilazanes Li_2^{V} ist nicht wahrscheinlich, obwohl Disproportionierungen von Lithiumsilazanen beobachtet wurden⁶⁾.

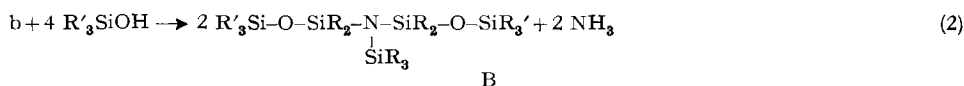
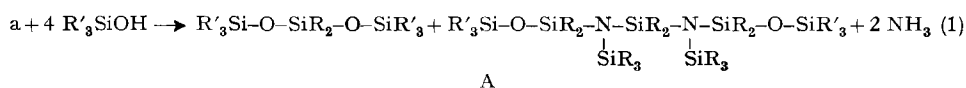
Die Zuordnung der Strukturformel a oder b gestaltete sich sehr schwierig. Sie gelang letztlich durch die Reaktion von VII mit Triäthylsilanol.

Silanole reagieren mit SiN-Bindungen nach



wenn $\text{X} = \text{H}$, Alkyl oder Aryl⁷⁾ ist. Wenn $\text{X} = \text{Si}$ tritt als Folge der geringen Basizität des Stickstoffs keine Reaktion ein.

Bei Vorliegen der Struktur a sollten als Reaktionsprodukte (wenn $\text{R} = \text{CH}_3-$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5-$ ist) 1,5-Hexaäthyl-3,3-dimethyl-trisiloxan und A (Gleichung 1), bei b dagegen nur B (Gleichung 2) erhalten werden.



Bei einem Umsatz von 93,8% (gemessen an freigesetztem Ammoniak) und einer Reaktionstemperatur von 200–220° (24 Std.) verläuft die Reaktion nach (1), womit die Struktur für VII als gesichert angesehen werden darf.

A selbst konnte noch nicht rein isoliert werden; es reagiert zum Teil in einer Nebenreaktion unter $\text{R}'_3\text{SiOSiR}_3$ -Abspaltung weiter.

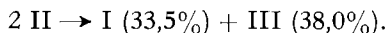
Der Zerfall N-silylierter Si-Peralkyl-cyclotri- und -cyclotetrasilazane. Obwohl die Umsätze bei der Silylierung der Cyclosilazane durchschnittlich sehr hoch sind, schwanken die Ausbeuten an silyliertem Produkt zwischen 12 und 80%. Die Ursache hierfür ist die Tendenz der silylierten Ringe zu intermolekularen Silylwanderungen oder, wenn dies nicht möglich ist, zum Zerfall in Bruchstücke. Die damit verbundene

⁶⁾ W. FINK, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁷⁾ R. M. PIKE, J. org. Chemistry 26, 232 (1961); J. Polymer Sci. 50, 151 (1961).

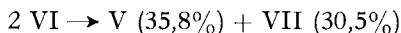
Zersetzung führt in vielen Fällen zu harzartigen, noch nicht definierten Polymerisaten.

Eine ausgesprochene Tendenz zur Silylwanderung, bzw. zum Zerfall, zeigen die niedersten und höchsten Glieder der Cyclotrisilazan- und Cyclotetrasilazan-Reihe (II, VI, IX). So gelang es bisher nicht, II zu isolieren. Nur dessen Dismutationsprodukte I und III wurden in etwa gleichen Mengen erhalten.

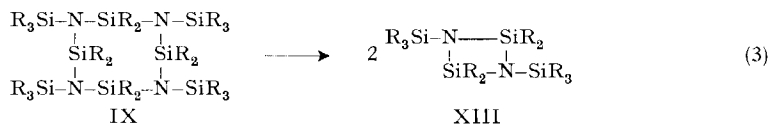


Der mögliche Zerfall von $2 \text{ Li}_1^{\text{I}} \rightarrow \text{Li}_2^{\text{I}} + \text{I}$ während der Metallierung und eine sich daran anschliessende Silylierung von Li_2^{I} zu III erfolgt nicht. Es ist möglich, Li_1^{I} wie auch Monolithium-hexaphenylcyclotrisilazan (X) zu isolieren und nachzuweisen, dass auch bei Temperaturen, die weit über den zur Silylierung verwendeten liegen, weder eine Veränderung der Lithium-Verbindung erfolgt, noch (im Falle Li_1^{I}) I auftritt. Erhitzen von X auf $190^\circ/0,5\text{--}1,0$ Torr und anschliessende Einführung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ ergab N-Trimethylsilyl-hexaphenylcyclotrisilazan (XI) in 70% Ausbeute, das, möglicherweise unter dem Einfluss der Phenylgruppen, stabiler ist als II. Anzeichen von Silylwanderung sind jedoch ebenfalls festzustellen.

Silylwanderung, wenn auch in schwächerem Masse, zeigt VI. Es wurde in 12,9% Ausbeute isoliert; Hauptreaktionsprodukte waren V und VII.

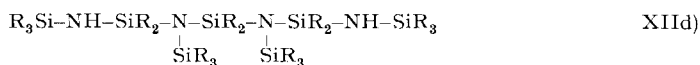
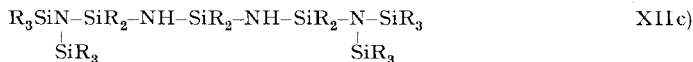


Bei IX, das keine Möglichkeit zur Silylwanderung besitzt, stabilisiert sich das System, bestehend aus vier vollkommen silylierten Silazan-Gruppen, durch Zerfall:

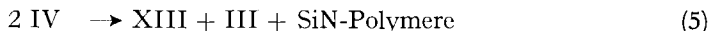


XIII (12–20%) wurde isoliert⁸⁾. Reaktion (3) verläuft nicht quantitativ und scheint mit einer Reihe von Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen gekoppelt zu sein, in deren Verlauf VII und VIII als stabile Endprodukte neben SiN-Polymeren auftreten.

Über welche Stufen diese Reaktionen zu verlaufen vermögen, wird deutlich durch die Isolierung einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Si}_7$ und der vermutlichen Strukturformel XIIc) oder d)

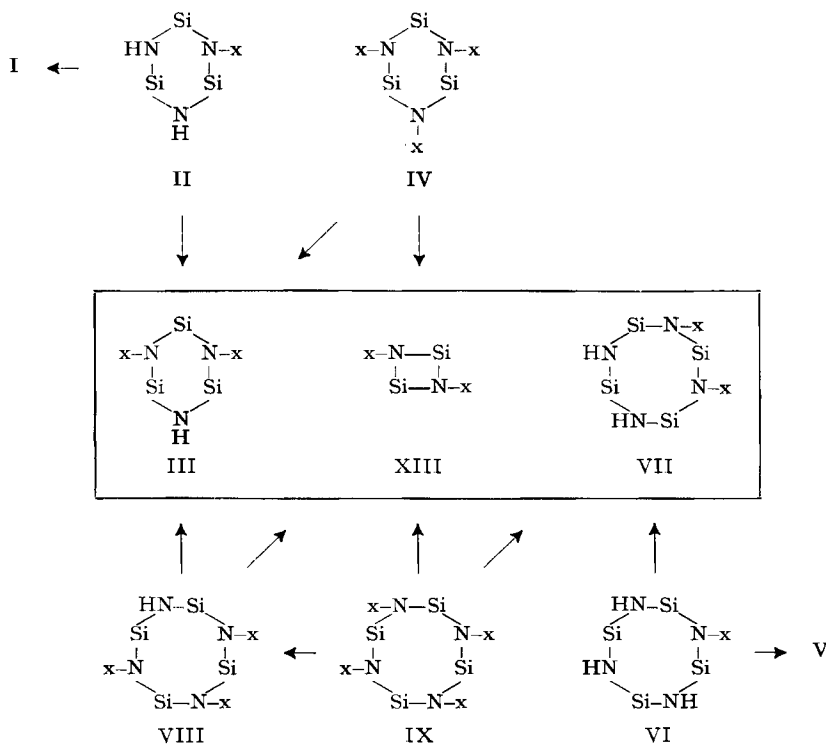


Isolierbar und als stabil erwiesen sich dagegen silylierte Cyclosilazane mit zwei (III; VII) – wenn sie wie im Falle VII benachbart sind – oder drei (IV; VIII) Silylfunktionen im Ring. Indessen stellten wir auch bei IV und VIII bei 400° und darüber langsamen Zerfall in III und XIII fest:



⁸⁾ W. FINK, Angew. Chem. 73, 736 (1961).

Schema 2. Der Zerfall der N-silylierten Cyclosilazane



$x = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Freie Valenz am Silicium bedeutet CH_3- .

Tabelle 4. Analysen*) der N-silylierten Cyclosilazane

Verb. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.**)		% C		% H		% N		% Si	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
III	$\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{Si}_5$	363,9	353 360	39,60	40,06	10,25	10,41	11,54	11,39	38,59	38,10
IV	$\text{C}_{15}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{Si}_6$	436,0	439 441	41,31	41,86	10,40	10,56	9,63	9,42	38,64	38,06
VI	$\text{C}_{11}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_5$	364,9	376 356	36,21	36,13	9,94	9,80	15,36	15,30	38,50	38,19
VII	$\text{C}_{14}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Si}_6$	437,0	453 444	38,48	38,53	10,15	10,01	12,82	12,78	38,57	38,80
VIII	$\text{C}_{17}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Si}_7$	509,2	503 508	40,08	40,45	10,29	10,25	11,03	11,3	38,61	38,95
XI	$\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{Si}_4$	664,1	696	70,53	71,09	6,22	6,32	6,32	6,32	16,91	14,97
XIII	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_4$	290,7	294	41,31	41,70	10,40	10,48	9,65	9,57	38,64	38,12

*) Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium A. PEISKER-RITTER in Brugg/AG durchgeführt.

***) Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte kryoskopisch in Benzol.

Die Verfolgung der Reaktion (4) durch quantitative gas-chromatographische Bestimmung von XIII und III über einen Zeitraum von 12 Stunden und bei konstanter Reaktionstemperatur beweist eindeutig, da XIII und III stets im gleichen Verhältnis 1:2 gebildet werden, die Stöchiometrie der Reaktion. Nebenreaktionen wie im Falle IV (Gleichung 5), die dort zu polymeren Produkten führen, treten nicht auf.

Die einzelnen Zerfallswege sind in Schema 2 zusammengestellt.

Den Herren H. KELLENBERGER und A. WENGER danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Versuche sowie Mr. G. R. WILSON für einen wichtigen Hinweis.

Experimenteller Teil

Hexamethylcyclotrisilazan (I) und *Octamethylcyclotetrasilazan (V)*⁹⁾: durch Ammonolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in Diäthyläther.

I: Sdp. 188°; n_D^{20} 1,4448.

V: Sdp. 225°; Smp. 97°.

Hexaphenylcyclotrisilazan: durch Ammonolyse von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ in siedendem Xylol¹⁰⁾; Smp. 211–213°.

n-Butyllithium (6N) in Hexan, *Trimethylchlorsilan*, *Dimethyldichlorsilan* und *Diphenyldichlorsilan* standen zur Verfügung.

Alle Metallierungen und die sich anschliessenden Silylierungen wurden ähnlich durchgeführt: das Silazan wurde mit Hexan oder auch Benzol verdünnt vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre unter Rühren und Eiskühlung die berechnete Menge *n*-Butyllithium zugegeben. Nach 2stdg. Stehen wird – ebenfalls unter Kühlung – die zur Silylierung nötige Menge Alkylchlorsilan hinzugefügt und das Gemisch in einem Schüttelautoklaven zur Reaktion gebracht. Das ausgeschiedene LiCl wird abzentrifugiert (und daraus der Umsatz berechnet), das Lösungsmittel (Hexan oder Benzol) bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand über eine Drehband-Kolonnen mit 28–30 theoretischen Böden bei einer Destillationsgeschwindigkeit von 3–4 ml/Std. fraktioniert.

N-Trimethylsilyl-hexamethylcyclotrisilazan (II): 19,7 g I (90 mMol) in 50 ml Hexan werden mit 15 ml *n*-Butyllithium (6,07 N) umgesetzt. Nach Zugabe von 9,7 g (90 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und Erhitzen auf 150–160°/6 Std. lieferte die Destillation 6,99 g I (33,5%) und 7,96 g III (38,0%) neben 5,9 g harzigem Rückstand. Umsatz: 3,05 g LiCl (81%).

N,N'-Bis-trimethylsilyl-hexamethylcyclotrisilazan (III): 18,7 g I (85,5 mMol) in 50 ml Hexan bringt man mit 30 ml *n*-Butyllithium (5,68 N) und anschliessend 18,5 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (171,0 mMol) zur Reaktion. Reaktionsbedingungen: 130°/5 Std. Umsatz: LiCl 7,25 g (100%). Die Fraktionierung ergibt 28 g III (83,9%).

N,N',N''-Tris-trimethylsilyl-hexamethylcyclotrisilazan (IV): Das Li-Salz aus 29,1 g I (133,0 mMol) in 250 ml Hexan und 70 ml *n*-Butyllithium (5,68 N) erhitzt man im Autoklaven mit 43,2 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (399 mMol) 8–9 Std. auf 150°. Bei einem Umsatz von 98% (LiCl 16,5 g) erhält man neben 38,2–40,5 g IV noch 10,5 g III. In einem Falle wurde noch eine Verbindung mit dem Sdp. 123°/3 Torr, Smp. 64° und Mol.-Gew. 422 erhalten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{Si}_6$ (436) Ber. C 41,31 H 10,40 N 9,63% Gef. C 41,66 H 10,48 N 9,54%

N-Trimethylsilyl-octamethylcyclotetrasilazan (VI): Man löst 24,9 g V (85,2 mMol) in 150–200 ml Hexan und tropft 15 ml *n*-Butyllithium (5,68 N) zu. Nach der Reaktion mit 9,25 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (85,2 mMol) bei 150°/6 Std. betrug der Umsatz 78% (2,8 g LiCl). Die Trennung des erhaltenen Gemisches, bestehend aus V, VI und VII, ist äusserst schwierig. Nach zweimaliger sorgfältiger Fraktionierung gelang es jedoch 4,0 g (12,9%) VI sowie 9,45 g VII neben 11,03 g V analysenrein zu erhalten.

N,N'-Bis-trimethylsilyl-octamethylcyclotetrasilazan (VII): Zu 24,9 g V (85,2 mMol) in 150–200 ml Hexan werden 30 ml *n*-Butyllithium (5,68 N) gegeben und nach Versetzen mit 18,5 g

⁹⁾ S. D. BREWER & C. P. HABER, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3888 (1948).

¹⁰⁾ E. LARSSON & L. BJELLERUP, J. Amer. Chem. Soc. 75, 993 (1953).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (170,2 mMol) im Autoklaven 6 Std. auf 150–160° erhitzt. Die Auswaage an LiCl betrug 6,69 g (93%). Nach zweimaliger Fraktionierung wurden 25,4 g (68,4%) erhalten. Der Rückstand an polymeren Produkten betrug 4,3 g.

N, N' N''-Tris-trimethylsilyl-octamethylcyclotetrasilazan (VIII): Verwendet wurden 24,9 g V (85,2 mMol) gelöst in 200 ml *n*-Butyllithium (5,68 N). Die Reaktion mit 27,7 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (256 mMol) lieferte bei einem Umsatz von 93% 23,8 g (55%) VIII. Im Vorlauf wurden gas-chromatographisch VII und XIII nachgewiesen.

N, N' N'' N'''-Tetra-trimethylsilyl-octamethylcyclotetrasilazan (IX): 100 ml *n*-Butyllithium (6,07 N) werden mit 44 g (150 mMol) V in 300 ml Hexan zur Reaktion gebracht. Das Li-Salz wird mit 65,2 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (600 mMol) 5 Std. auf 160° erhitzt. Die Auswaage an LiCl beträgt 23,0 g (90,5%). Bei der rohen Fraktionierung konnte im Siedebereich zwischen 50 und 280°/3 Torr keine einheitliche Fraktion erhalten werden. Gas-chromatographisch wurden in diesem Bereich 4 Substanzen nachgewiesen, die bei sorgfältiger Fraktionierung als *N, N'*-Bis-trimethylsilyl-tetramethylcyclodisilazan (XIII) [15,80 g (18%)], (VI) [22,0 g], (VIII) [8,0 g] und (XIIc d) [3,86 g; Sdp. 195°/0,3 Torr; $n_D^{20} = 1,4690$] identifiziert werden konnten.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_7$ (XII)	Ber. C 41,16	H 10,36	N 10,67%	Mol.-Gew. 525,2
	Gef. „ 41,12	„ 10,44	„ 10,91%	„ 512,0 ¹¹⁾

Monolithium-hexaphenylcyclotrisilazan (X): Zu einer benzolischen Lösung von 15,9 g Hexaphenylcyclotrisilazan (26,8 mMol) werden unter N_2 26,8 mMol *n*-Butyllithium in Hexan gegeben. Nach 12stdg. Rühren wird das Benzol/Hexan-Gemisch unter vermindertem Druck abdestilliert und der nicht destillierbare Rückstand 3 Std. auf 190°/0,5–1,0 Torr erhitzt. X ist eine weisse, gegen Luft weitgehend unempfindliche Verbindung. Smp. 205–206° (Zers.); Ausbeute quantitativ.

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{Si}_3\text{Li}$ (X)	Ber. C 72,32	H 5,39	N 7,03%	Gef. C 70,41	H 5,63	N 6,82%
--	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

N-Trimethylsilyl-Hexaphenylcyclotrisilazan (XI): 46,0 g X (77,1 mMol), gelöst in 50–100 ml Benzol, werden mit 8,36 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (77,1 mMol) 5–6 Std. auf 150–180° erhitzt. LiCl: 3,15 g = 96,8% Umsatz. Die fraktionierte Destillation ergab 35,9 g XI (70,1%) und 6,4 g Hexaphenylcyclotrisilazan (12,5%). Erweichungsp. von XI: 80°, Sdp. 293–300°/1 Torr.

ZUSAMMENFASSUNG

Hexamethylcyclotrisilazan und Octamethylcyclotetrasilazan ergeben mit Butyllithium *N*-Lithiumcyclosilazane, die mit Trimethylchlorsilan umgesetzt *N*-silylierte Cyclosilazane liefern. Diese sind z. T. nicht stabil; sie zeigen Zerfallsreaktionen sowie inter- und intramolekulare Silylwanderungen; die stabilen Endprodukte sind zweifach *N*-silylierte cyclische Di-, Tri- und Tetrasilazane.

MONSANTO RESEARCH S. A., Zürich

¹¹⁾ Kryoskopisch in Benzol bestimmt.