

### 130. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, XVII [1] 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-oxa-3,5-diaza-cyclohexasilan

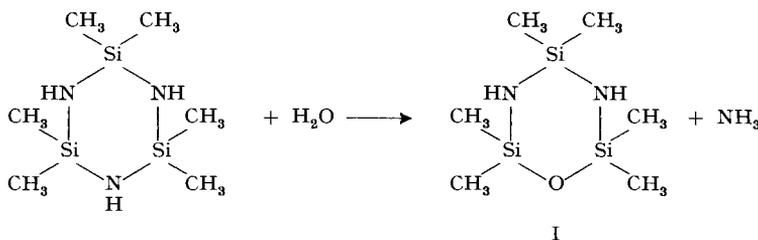
von **Walter Fink**

Monsanto Research SA, Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

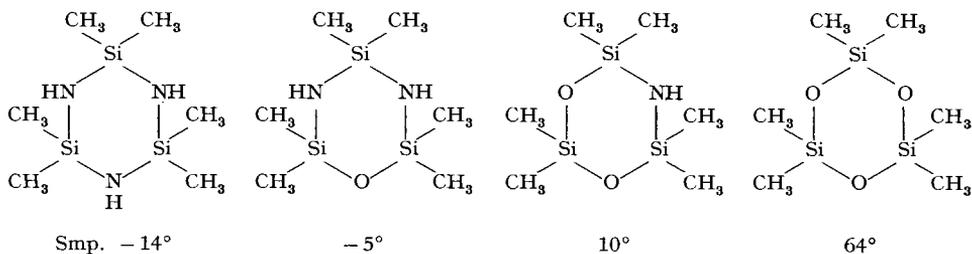
(5. VI. 68)

*Summary.* 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-oxa-3,5-diaza-cyclohexasilane was obtained by the controlled hydrolysis of hexamethylcyclotrisilazane and by the co-ammonolysis of dimethyl-dichlorsilane and 1,3-dichloro-tetramethyldisiloxane.

Bei der partiellen und kontrollierten Hydrolyse von Hexamethylcyclotrisilazan in Benzol oder Hexan bei 0° wird das flüssige cyclische Siloxazan I gebildet.



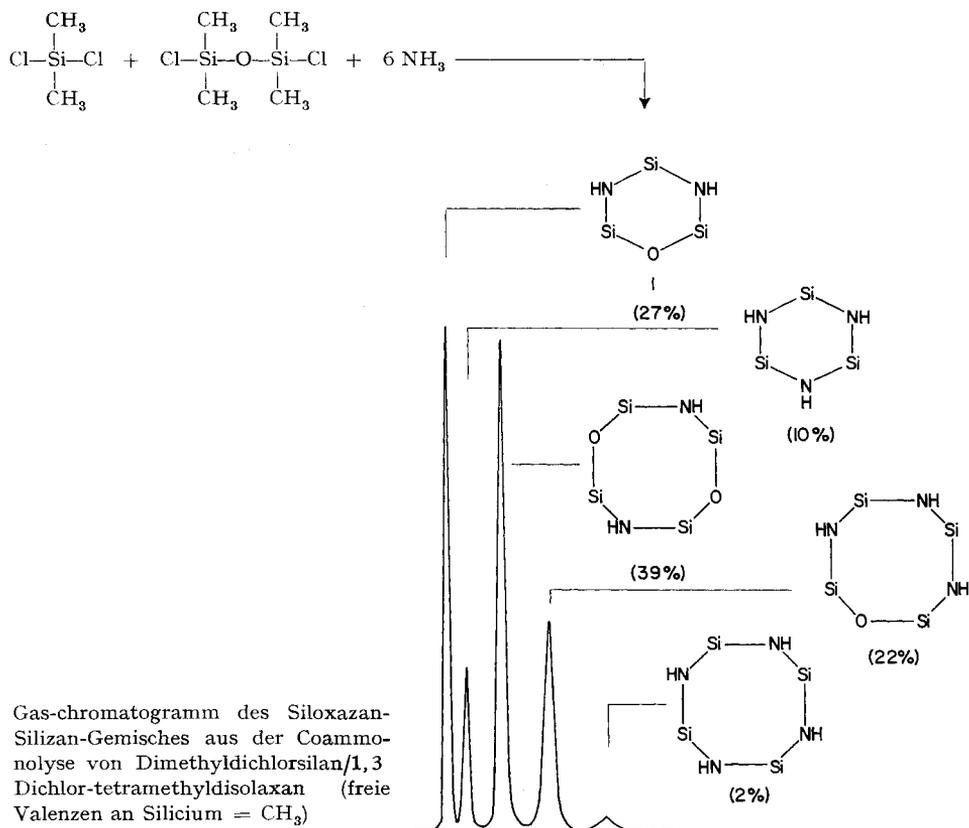
Es lässt sich in Ausbeuten von 26 bis 35% isolieren. 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-oxa-3,5-diaza-cyclohexasilan (I) mit Siedepunkt 97°/61 Torr,  $n_D^{20} = 1,4292$ , hat einen Schmelzpunkt von  $-5$  bis  $-4^\circ$ , der sich zwanglos in die – vom Hexamethylcyclotrisilazan zum Hexamethylcyclotrisiloxan durch stufenweisen Ersatz von Stickstoff durch Sauerstoff – ansteigenden Schmelzpunkte der Reihe einordnet.



Im Protonenresonanzspektrum von I finden sich, wie zu erwarten, zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von  $9,85\tau$   $-\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$  und  $9,88\tau$   $-\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}-$  [in  $\text{CDCl}_3$  (0,5 Mol/l) gegen Tetramethylsilan bei 60 MHz] und dem Flächenverhältnis 2:1.

Im IR.-Spektrum zeigt I Absorptionen bei 3412 ( $\nu$  NH), 2958 ( $\nu_{as}$  CH<sub>3</sub>), 2898 ( $\nu_s$  CH<sub>3</sub>), 1392 ( $\delta_{as}$  CH<sub>3</sub>), 1250 ( $\delta_s$  CH<sub>3</sub>), 1149 ( $\gamma$  NH), 995 ( $\nu_{as}$  SiOSi), 926 ( $\nu_{as}$  SiNSi), 900, 877, 813 ( $\rho$  CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>.

Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung und Struktur, jedoch vom Schmelzpunkt 47°, wollen ANDRIANOW *et al.* [2] durch Coammonolyse von Dimethyldichlorsilan und 1,3-Dichlor-tetramethyl-disiloxan (Verh. 1:1) erhalten haben. Da Stellungs- wie Konformationsisomerie in I nicht zu erwarten ist, haben wir die Darstellung des Siloxananes vom Schmelzpunkt 47° nach in der Literatur angegebener Vorschrift versucht.



Neben überwiegend polymeren Siloxazanen wurden etwa 44% (%-Angaben sind Mittelwerte mehrerer Versuche) destillierbares Substanzgemisch erhalten. Die Abbildung zeigt Gas-Chromatogramm, Strukturen und prozentuale Verteilung (bezogen auf destillierbare Substanzen = 100%) der darin enthaltenen Komponenten. Alle Verbindungen wurden isoliert und durch Analyse, <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum sowie Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Neben I werden in der Reaktion alle theoretisch möglichen Verbindungen gebildet; das von ANDRIANOW beschriebene

Produkt – dessen Schmelzpunkt deutlich vom erwarteten Wert abweicht und das im Protonenresonanzspektrum nur ein (!) Signal zeigt [3] – liess sich jedoch nicht nachweisen.

Herrn A. WENGER danke ich für seine Mitarbeit.

**Experimentelles.** – *Zur Darstellung von I* werden 21,9 g (0,1 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan zusammen mit 20 ml Benzol und 20 ml Wasser bei 0° mässig gerührt und der Verlauf der Reaktion etwa alle 30 Min. gas-chromatographisch kontrolliert. Nach 5–6 Std. ist die Konzentration an Hexamethylcyclotrisilazan auf etwa 10% abgesunken. Der Versuch wird abgebrochen, das Wasser abgetrennt und verworfen und im Hochvakuum bei 30–40° Badtemperatur alle flüchtigen Anteile durch Destillation in eine auf – 160° gehaltene Vorlage von den polymeren Siloxazanen abgetrennt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird die benzolische Lösung kurz mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel bei Normaldruck weitgehend entfernt und das Gemisch bestehend aus I und Hexamethylcyclotrisilazan über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Die Ausbeute an I (5,7–7,6 g) ist schwankend und verbesserungsfähig.

$C_6H_{20}N_2OSi_3$	Ber. C 32,68	H 9,14	N 12,70	Si 38,22%
(220,5)	Gef. „ 32,51	„ 9,19	„ 12,38	„ 38,56%
	Mol.-Gewicht gef. 209 (kryoskop. in Benzol)			

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XVI. Mitt.: W. FINK, *Helv.*, wird demnächst erscheinen.  
[2] K. A. ANDRIANOW, I. HAIDUC & L. M. KHANANASCHVILI, *Zhur. Obschei. Khim.* **33**, 2790 (1963).  
[3] I. HAIDUC, persönliche Mitteilung.
-