

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SILICIUM-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN CII*. SECHS-, SIEBEN- UND NEUNGLIEDRIGE OLIGODIMETHYLSILA- ZANE DER STRUKTUREINHEITEN SiNSiNSiN, SiNSiNSiNSi UND SiNSiNSiNSiNSi**

LUTZ GERSCHLER*** UND ULRICH WANNAGAT****

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Dezember 1970)

SUMMARY

Permethylated 1-chloro-5-(alkylamino)trisildiazanes [(II)–(IV); eqn. (7)], 2,6-dialkyltetrasiltriazanes [(V)–(VIII); eqns. (10),(11)] and 2,8-dialkylpentasiltetra-
zanes [(IX)–(X); eqn. (12)] were prepared for the first time, their properties are de-
scribed (Table 1) and their structures proved by elemental analysis (Table 4), molar
refractions (Table 1), proton NMR (Table 2) and IR spectra (Table 3) as well as by
some chemical reactions [eqns. (8), (9)]. 1,5-Dichlorooctamethyltrisildiazane (I)
could be obtained also via eqns. 4 and 5.

ZUSAMMENFASSUNG

Permethylierte 1-Chlor-5-(alkylamino)trisildiazane [(II)–(IV); Rk. (7)], 2,6-
Dialkyltetrasiltriazane [(V)–(VIII), Rk. (10), (11)] und 2,8-Dialkylpentasiltetra-
zane [(IX)–(X); Rk. (12)] wurden erstmalig dargestellt, in ihren Eigenschaften beschrieben
(Tabelle 1) und in ihren Strukturen über Analysen (Tabelle 4), Molrefraktionen (Tabel-
le 1), ¹H-NMR-(Tabelle 2) und IR-Spektren (Tabelle 3) sowie einige Reaktionen [Rk.
(8), (9)] bewiesen. 1,5-Dichloroktamethyltrisildiazan (I) konnte auch über die Rk. (4)
und (5) erhalten werden.

I. EINFÜHRUNG

Dimethyldichlorsilan reagiert mit Ammoniak rasch zu Hexamethylcyclotri-
silazan und Oktamethylcyclotetrasilazan. Dabei müssen eine Reihe kurzgliedriger,
bifunktionaler Zwischenstufen durchlaufen werden. Diese eignen sich isoliert in
vielfältiger Weise zum Aufbau neuer anorganischer Ringsysteme. Da es wenig wahr-
scheinlich war, sie aus der ursprünglichen Reaktion abfangen zu können, und da auch

* Für CI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Prof. Dr. Heinrich Cordes, Braunschweig, zum 65. Geburtstag gewidmet.

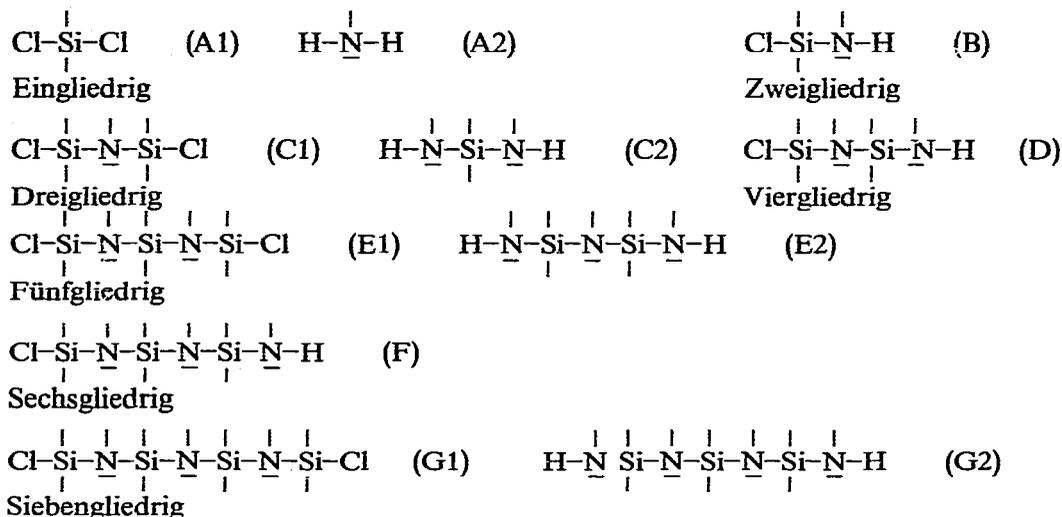
*** Mit Auszügen aus der Dissertation L. Gerschler, Techn. Univ. Braunschweig, 1971.

**** Sonderdrucke über U.W., D-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4.

Synthesversuche der Zwischenglieder mit einer Baueinheit > 3 fehlschlugen, wurden in der Folge entsprechende bifunktionelle Einheiten aufgebaut, die von Dimethyldichlorsilan und Methylamin ausgingen.

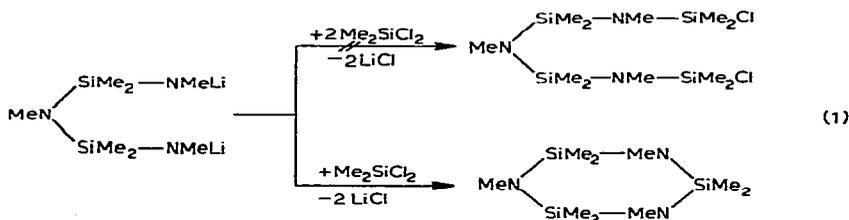
SCHEMA 1

MEHRGLIEDRIGE BIFUNKTIONELLE SiN-BAUEINHEITEN



Bisher ist in unserem Arbeitskreis (vgl. Schema 1) die Synthese der Systeme B², C1³, D⁴, E1⁵, E2⁶ und G2⁷ gelungen, wobei die Einheit Si in der Mehrzahl der Fälle $-\text{SiMe}_2-$ bedeutete, die Einheit $-\text{N}$ über $-\text{NMe}-$ hinaus jedoch vielfältig abgewandelt wurde.

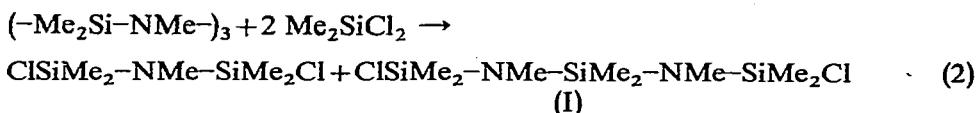
Wir setzten uns auch die Synthese der Systeme (F) und (G1) zum Ziel. Dies gelang für (F), nicht aber für (G1). Hierbei hatte stets die Bildung des Cyclotrisilazan-Ringes den Vorrang [Rk. (1)], selbst dann, wenn man die Li-Verbindung zu einem grossen Überschuss des Dimethyldichlorsilans tropfte.



Es konnten aber nicht-endständigfunktionelle sieben- und neungliedrige Silicium-Stickstoff-Strukturen SiNSiNSiNSi und SiNSiNSiNSiNSi erstmalig aufgebaut werden. Damit wurden in der homologen Reihe $\text{Me}_3\text{Si}-[\text{NMe}-\text{SiMe}_2-]_n\text{Me}$ über die bereits bekannten Glieder mit $n=0$ (Tetramethylsilan), $n=1$ (Heptamethyldisilazan)⁸ und $n=2$ (Dekamethyltrisildiazan)⁹ hinaus auch die Glieder mit $n=3$ (Tridekamethyltetrasiltriazan) und $n=4$ (Hexadekamethylpentasiltetrazan) zugänglich.

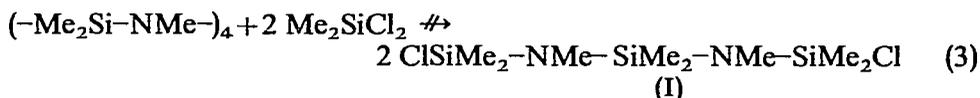
2. ZUR DARSTELLUNG VON 1,5-DICHLOROKTAMETHYLTRISILDIAZAN (I)

Für die Synthese der neuen 6-, 7- und 9-gliedrigen SiN-Systeme benötigten wir als Ausgangskomponente die 5-gliedrige bifunktionelle Einheit E1 des 1,5-Dichloroktamethyltrisildiazans (I). Diese Verbindung war über die Spaltung von Nonamethylcyclotrisilazan mit Dimethyldichlorsilan bekannt geworden⁵:

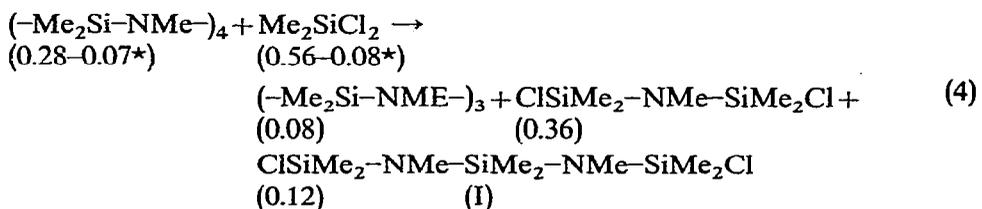


Da zu Beginn dieser vorliegenden Arbeit das Nonamethylcyclotrisilazan nur über den Einsatz von teurem Butyllithium hergestellt werden konnte¹⁰ und seine wesentlich einfachere Darstellungsmethode¹¹ noch nicht aufgefunden war, suchten wir nach weiteren Verfahren zur Gewinnung von (I).

So lässt sich auch Dodekamethylcyclotetrasilazan¹² durch Dimethyldichlorsilan spalten. Die molare Ausbeute an (I) ist hierbei Rk. (2) gegenüber jedoch nicht, wie in Rk. (3) formuliert, verdoppelt,

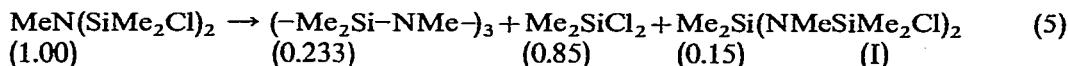


da sich in Nebenreaktionen beträchtliche Mengen an Nonamethylcyclotrisilazan und 1,3-Dichlorpentamethylidisilazan bilden. Der Gesamtumsatz verläuft nach Rk. (4), wobei die beobachteten molaren Stoffmengen (in Klammern) sehr genau den stöchiometrischen Werten an $-\text{Me}_2\text{Si-}$, $-\text{MeN-}$ und Cl- Fragmenten entsprechen:



Zwischen den Reaktionsprodukten stellt sich ein Äquilibrierungsgleichgewicht ein. Bei Verringerung der Me_2SiCl_2 -Menge im Reaktionsansatz steigt im Äquilibrierungsgleichgewicht der Anteil an Nonamethylcyclotrisilazan stark an.

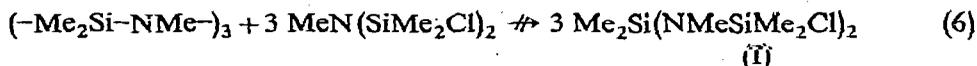
(I) entsteht auch bei längerem Erhitzen von 1,3-Dichlor-pentamethylidisilazan in Gegenwart katalytischer Mengen an Ammoniumsulfat:



Der Umsatz entspricht Gl. (5), doch befinden sich im Äquilibrierungsgleichgewicht der Reaktionsprodukte stets noch 0.25 Mol (bezogen auf 1.00 Mol umgesetzte) Ausgangssubstanz.

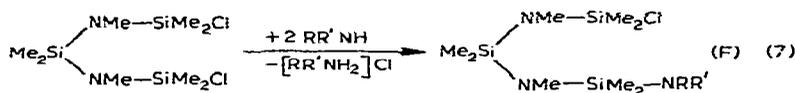
* Verluste durch Entweichen aus dem Reaktionssystem in den Rückflusskühler und darüber hinweg.

Versuche, die Cyclotrisilanzerspaltung der Rk. (2) statt mit Dimethyldichlorosilan mit 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan durchzuführen, um so nach Rk. (6) zu grösseren Ausbeuten an (I) zu gelangen, verliefen ergebnislos. Der Cyclotrisilazanring nahm an der Umsetzung nicht teil, und das 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan äquilibrierte sich lediglich analog Rk. (5).



3. 1-CHLOR-5-[(DI)ALKYLAMINO]OKTAMETHYLTRISILDIAZANE MIT IHREN SiNSiNSiN-STRUKTUREINHEITEN

Lässt man zu vorgelegtem 1,5-Dichloroktamethyltrisildiazan in Äther etwas weniger als die für Rk. (7) berechnete Menge eines primären oder sekundärenamins zutropfen, so bilden sich die Titelverbindungen in befriedigenden Ausbeuten.



(II), R=Et, R'=Et

(III), R=H, R'=Pr

(IX), R=H, R'=Hex

Dargestellt wurden so die Verbindungen (II)–(IV). Es sind wasserklare Flüssigkeiten, die schwach nach Amin riechen und sich in Benzol, Äther oder Petroläther gut lösen. Beim Stehen trüben sie sich mit der Zeit, auch sind sie recht hydrolyseempfindlich. Mit Methanol reagieren sie unter Zischen.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN, MOLREFRAKTIONEN UND AUSBEUTEN DER NEU DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN (II)–(X)

Lfd. Nr.	Alkyl R	Sdp. [°C(mm)]	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_E		MR_L		Ausbeute (%)
					Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1-Chlor-5-[(di)alkylamino]oktamethyltrisildiazane $\text{Cl}-\text{SiMe}_2-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-\text{NRR}$ (bzw. $-\text{NHR}$)									
(II)	Diäthyl	83–85(0.3)	1.4633	0.9608	493.5	497.7	98.09	97.55	55
(III)	Propyl	68–70(0.2)	1.4598	0.9615	474.2	476.1	94.16	93.67	63
(IV)	n-Hexyl	83–85(0.05)	1.4600	0.9277	536.0	537.6	108.3	108.8	53
2,6-Dialkylundekamethyltetrasiltriazane $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NR}-\text{SiMe}_2-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-\text{NR}-\text{SiMe}_3$									
(V)	Methyl	90–91(0.8)	1.4579	0.8872	504.9	507.7	108.1	107.5	44
(VI)	Äthyl	90–93(0.05)	1.4608	0.8970	546.1	550.7	116.5	115.5	36
(VII)	Propyl	103(0.2)	1.4651	0.8971	587.3	594.7	125.8	125.3	48
(VIII)	Butyl	110(0.01)	1.4658	0.8940	628.5	634.7	135.0	134.4	40
2,8-Dialkyltetradekamethylpentasiltriazane $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NR}-\text{SiMe}_2-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-\text{NR}-\text{SiMe}_3$									
(IX)	Methyl	118(0.2)	1.4645	0.9143	632.9	639.9	132.9	132.1	33
(X)	Äthyl	121(0.02)	1.4700	0.9231	674.1	682.1	142.2	140.6	46

Ihre physikalischen Daten finden sich in Tabelle 1. Für die angegebene Struktur sprechen Analysen (Tabelle 4), Molrefraktionen (Tabelle 1), IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 2). Dichten und Brechungsindices liegen erwartungsgemäss zwischen denen der 1,5-Dichlor- (E1) und der 1,5-Bis[(di)alkylamino]oktamethyltrisildiazane (G2).

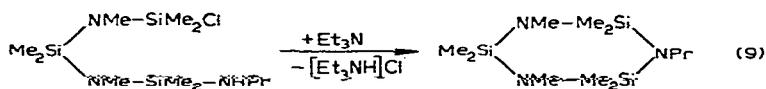
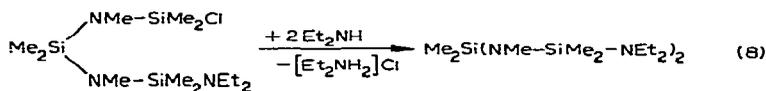
TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER NEU DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN (II)-(X)Angaben in τ (ppm), relative Intensität in Klammern, Benzol als Lösungsmittel und innerer Standard.

Lfd. Nr.	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)$	NCH_2	CCH_3
(II)	9.52 9.73 9.82 (2) (2) (2)		7.47 7.54 (1) (1)	7.15 Q	8.97 T
(III)	9.55 9.79 (2) (4)		7.53 (2)		
(IV)	9.77 9.81 (4) (2)		7.54 (2)		
(V)	9.67(4)	9.71(6)	7.37(3)		
(VI)	9.68(4)	9.75(6)	7.47(1)	7.03 Q	8.90 T
(VII)	9.63(4)	9.68(6)	7.35(1)		
(VIII)	9.63(4)	9.69(6)	7.40(1)		
(IX)	9.69(6)	9.75(6)	7.44(4)		
(X)	9.69(6)	9.74(6)	7.49(2)	7.02 Q	8.90 T

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (III) und (IV) zeigen dagegen Abweichungen: statt der erwarteten 3 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ - und 2 $\text{N}(\text{CH}_3)$ -Signale im Verhältnis 2/2/2/1/1 finden sich nur deren 2 bzw. 1 im Verhältnis 2/4/2. Ist dies für das eventuelle Zusammenfallen der beiden Me_2SiN_2 -Einheiten bei τ 9.79 (III) bzw. 9.77 ppm (IV) noch plausibel, so bleibt unverständlich, warum das üblicherweise bei τ 9.5 ppm liegende Me_2SiClN -Signal in (IV) nach 9.81 ppm verschoben ist.

Auch auf chemischem Wege gelang der Strukturbeweis für (F). So lässt sich (II) durch Einwirkung von weiterem Diäthylamin in das bereits bekannte 1,5-Bis(diäthylamino)oktamethyltrisildiazan⁷ (Rk. 8), (III) durch Erwärmen mit Triäthylamin in das ebenfalls bekannte *N*-propyloktamethylcyclotrisilazan überführen⁷ (Rk. 9):



4. DIE SIEBENGLIEDRIGEN STRUKTUREINHEITEN $\text{Si}_3\text{NSi}_3\text{NSi}_3$ DER 2,6-DIALKYLUNDEKAMETHYL TETRASILTRIAZANE

Die Titelverbindungen liessen sich auf zwei verschiedenen Wegen darstellen, und zwar durch Verknüpfung von Baueinheiten nach den Prinzipien $2 + 3 + 2 \rightarrow 7 \leftarrow$

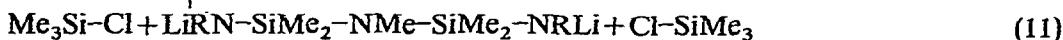
1 + 5 + 1. Hierzu wurden einerseits bifunktionelles 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan mit monofunktionellem Lithium-trimethylsilyl-alkylamid (Rk. 10), andererseits bifunktionelles 1,5-Bis(lithioalkylamino)pentamethyldisilazan mit monofunktionellem Trimethylchlorsilan umgesetzt (Rk. 11).



R = Me (V), Et (VI), Pr (VII), Bu (VIII)



R = Me (V)



Es konnten so die Verbindungen (V)–(VIII) als wasserklare Flüssigkeiten in Ausbeuten zwischen 35 und 50% erhalten werden. Sie sind nur wenig hydrolyseanfällig und lösen sich gut in den üblichen inerten organischen Lösungsmitteln. Ihre physikalischen Daten sind in Tabelle 1 niedergelegt. Mit der Struktur in Einklang stehen ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2), IR-Spektren (Tab. 3) und Analysen (Tab. 4).

TABELLE 3

IR-SPEKTREN MIT LAGE DER BANDEN (IN CM⁻¹) UND ZUORDNUNG DER TETRASILTRIAZANE (V)–(VIII) UND DER PENTASILTETRAZANE (IX)–(X)

(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)	Zuordnung
2970 s	2970 s	2980 s	2970 s	2968 s	2968 s	ν(CH)
2910 m	2905 m	2910 s	2910 m	2912 s	2910 m	
			2880 m			
2820 m	2820 m	2820 m	2820 w	2820 m	2820 m	δ(CH)
		1465 w	1465 w		1450 w	
1415 w		1415 w	1415 w	1418 w	1412 w	δ(SiCH ₃)
	1370 w	1380 w	1370 w		1372 w	δ(HCC)
	1305 w	1315 w	1312 w		1305 w	δ(HCN)
1260 s	1255 s	1265 vs	1260 vs	1260 vs	1259 vs	δ _s (SiCH ₃)
1188 m		1190 sh	1190 w	1190 m		ρ(NCH ₃)
	1159 s	1165 m	1165 m		1160 m	
	1090 s	1079 s	1075 s		1090 s	
1065 s	1058 s			1068 s	1060 s	ν(NC)
1040 sh		1030 s	1030 m		1030 m	ν _{as} (SiNSi)
	915 s	948 s	963 s		925 vs	
898 vs	900 sh	922 s	894 s	896 vs	896 vs	ν"Kette"
862 sh		860 vs	860 s			ρ(SiCH ₃)
840 s	835 s		840 s	845 s	844 s	
795 s	791 s	798 s	795 s	796 s	793 s	ν _{as} (SiC ₂)
750 w		755 m	750 m			ρ _s (Si(CH ₃) ₃)
682 m	678 m	684 s	680 m	690 m	681 m	ν _s (SiC ₂)
		652 w				ν _s (SiC ₃)
		635 w			612 m	
460 w	451 s	448 s	460 s	460 m	460 m	ν _s (SiNSi)
			400 s	396 s	398 s	SiC ₂ Deform.
380 s	384 s	385 s	380 s			
295 w	280 m		270 m	250 w	285 w	
235 w		248 m	240 m			

TABELLE 4

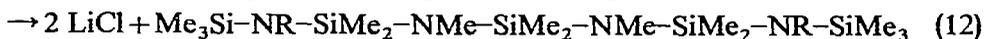
ELEMENTARANALYSEN DER NEU DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN (II)-(X)

I.f.d. Nr.	Summen- formel	Mol.-Gew. gef. (ber.)	Analysen gef. (ber.) (%)				
			C	H	Cl	N	Si
(II)	C ₁₂ H ₃₄ ClN ₃ Si ₃	339 ^{a,b} (340.14)	42.53 (42.37)	9.69 (10.08)	10.34 (10.42)	12.14 (12.35)	24.83 (24.77)
(III)	C ₂₂ H ₃₂ ClN ₃ Si ₃	324 ^{b,c} (326.12)	40.55 (40.51)	9.80 (9.89)	9.64 (10.87)	12.58 (12.89)	25.48 (25.85)
(IV)	C ₁₄ H ₃₈ ClN ₃ Si ₃	357 ^d (368.19)	45.84 (45.67)	10.18 (10.40)	10.02 (9.63)	10.91 (11.41)	22.98 (22.88)
(V)	C ₁₃ H ₃₉ N ₃ Si ₄	352 ^e (349.81)	44.85 (44.64)	10.92 (11.24)		11.76 (12.01)	31.39 (32.11)
(VI)	C ₁₅ H ₄₃ N ₃ Si ₄	368 ^d (377.87)	47.88 (47.68)	11.39 (11.47)		10.79 (11.12)	29.92 (29.73)
(VII)	C ₁₇ H ₄₇ N ₃ Si ₄	399 ^d (405.93)	50.23 (50.30)	11.58 (11.67)		10.31 (10.35)	27.59 (27.68)
(VIII)	C ₁₉ H ₅₁ N ₃ Si ₄	427 ^d (433.98)	52.91 (52.59)	11.67 (11.85)		9.17 (9.68)	25.71 (25.89)
(IX)	C ₁₆ H ₄₈ N ₄ Si ₅	434 ^e (437.02)	44.09 (43.98)	11.01 (11.07)		12.14 (12.82)	31.82 (32.13)
(X)	C ₁₈ H ₅₂ N ₄ Si ₅	456 ^d (465.07)	47.11 (46.49)	10.93 (11.27)		11.84 (12.05)	29.27 (30.19)

^a Parentpeak im Massenspektrum. ^b 2 Isotopenpeaks für ³⁵Cl und ³⁷Cl. ^c Offensichtlich m-1 im Massenspektrum. ^d Kryoskopisch in Cyclohexan. ^e Ebullioskopisch in Diäthyläther.

5. 2,8-DIALKYLTRADEKAMETHYLPENTASILTETRAZANE: NEUNGLIEDRIGE SiNSiNSiNSiNSi-STRUKTUREN

Setzt man in Rk. (10) anstelle des 1,3-Dichlorpentamethylidisilazans das 1,5-Dichloroktamethyltrisildiazan (I) ein, so erhält man nach dem Syntheseprinzip 2 + 5 + 2 = 9 über Rk. (12) Pentasiltetrazone in befriedigender Ausbeute.



R = Me (IX), Et (X)

Die farblosen Flüssigkeiten liessen sich in ihrer Struktur durch Analysen (Tabelle 4), Molrefraktionen (Tabelle 1), ¹H-NMR- (Tabelle 2) und IR-Spektren (Tabelle 3) bestätigen. Der eventuell erwartete thermische Zerfall Me₃Si(NMeSiMe₂)₄-Me \nrightarrow (Me₃Si)₂NMe + (-SiMe₂NMe)₃ wurde bei den angewandten Destillationstemperaturen und -drücken nicht beobachtet. Physikalische Daten der Verbindungen (IX) und (X) finden sich in Tabelle 1.

6. EXPERIMENTELLER TEIL

1,5-Dichloroktamethyltrisildiazan (I)

(Rk. 4). 98 g (0.28 Mol) Dodekamethylcyclotetrasilazan¹² werden mit 70 g (0.54 Mol) Dimethyldichlorsilan 8 Tage unter Rückfluss erhitzt. Bei der destillativen

Aufarbeitung erhält man 21.3 g Nonamethylcyclotrisilazan, 78 g 1,3-Dichlorpentamethylidisilazan und 35.6 g (0.12 Mol; 21%) (I).

Ein analoger Ansatz mit 52 g (0.4 Mol) Dimethyldichlorsilan lieferte die genannten Reaktionsprodukte in Mengen von 51 g, 46 g und 20 g (0.07 Mol; 18%).

(Rk. 5). 200 g (0.93 Mol) 1,3-Dichlorpentamethylidisilazan werden in Gegenwart von 1.3 g Ammoniumsulfat 25 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei die Kühllüssigkeit thermostatisch auf 80° erwärmt bleibt. Etwa 40–50 ml (ca. 0.6 Mol) Dimethyldichlorsilan destillieren dabei in eine eisgekühlte Vorlage ab. Die fraktionierte Destillation der verbliebenen Produkte ergibt 38.4 g (0.18 Mol) Ausgangssubstanz, 45.2 g (0.17 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan und 33.6 g (0.11 Mol; 30%) (I).

1-Chlor-5-(diäthylamino)oktamethyltrisildiazan (II)

(Rk. 7). Es wurden zu 30 g (0.1 Mol) (I) in 200 ml Äther bei 0° unter Rühren 14 g (0.192 Mol) Diäthylamin in 100 ml Äther getropft. Man rührte 16 Std. bei 20° weiter, erwärmte kurz zum Rückfluss, filtrierte das Diäthylammoniumchlorid ab, zog das Lösungsmittel im Vakuum ab und fraktionierte den Rückstand zweimal über eine Widmer-Kolonnen durch Vakuumdestillation. Es fielen 18.5 g (55%) (II) an.

Die Darstellung von (III) und (IV) erfolgte analog.

N-Propyloktamethylcyclotrisilazan

(Rk. 9). 16 g (0.05 Mol) (III) wurden mit 5.2 g (0.05 Mol) Triäthylamin 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abfiltrieren des Triäthylammoniumchlorids und Destillation fielen 8.5 g (60%) der Ringverbindung an. Sdp. 88–89°/3 mm, n_D^{20} 1.4603; Literaturwerte⁷: 90–91°/3.5 mm; 1.4600.

2,6-Dialkylundekamethyltetrasiltriazane

(Rk. 10). Man löst 0.3 Mol N-(Trimethylsilyl)alkylamin in 150 ml Äther bzw. Petroläther, metalliert in üblicher Weise mit der doppelt molaren Menge einer 15-proz. Butyllithiumlösung, tropft dann bei 0° unter starkem Rühren 0.15 Mol 1,3-Dichlorpentamethylidisilazan in 350 ml Äther bzw. Petroläther zu, rührt noch 20 Std. bei 20°, filtrierte vom LiCl ab, zieht im Vakuum das Lösungsmittel ab und destilliert dann zweimal über eine Widmerkolonne. (V)–(VIII) entstehen so analysenrein in Ausbeuten (vgl. Tabelle 1) von 36–48%.

Tridekamethyltetrasiltriazan (V)

(Rk. 11). 30.5 g (0.15 Mol) 1,3-Bis(methylamino)pentamethylidisilazan werden in 200 ml Äther gelöst und mit 127.8 g (0.3 Mol) einer 15-proz. Butyllithiumlösung metalliert. Dann tropft man bei 0° 32.4 g (0.3 Mol) Trimethylchlorsilan in 100 ml Äther zu, rührt bei 20° 24 Std. weiter, filtrierte das LiCl ab, destilliert zuerst das Lösungsmittel ab und fraktioniert dann im Vakuum über eine Widmerkolonne. Es fallen 20 g (40%) (V) an.

2,8-Diäthyltetradekamethylpentasiltriazan (X)

(Rk. 12). 35.1 g (0.3 Mol) N-(Trimethylsilyl)äthylamin in 150 ml Äther werden mit 128 g (0.3 Mol) einer 15-proz. Butyllithiumlösung metalliert, dazu tropft man 45.4 g (0.15 Mol) (I) in 50 ml Petroläther, rührt 15 Std. bei 20°, erhitzt 15 Min. unter Rückfluss, filtrierte von festen Rückständen ab, zieht das Lösungsmittel ab/und fraktioniert

durch Vakuumdestillation. Es fallen so bei 120–122°/0.02 mm 32.6 g (46%) (X) an. Die Darstellung von (IX) erfolgt analog über *N*-(Trimethylsilyl)methylamin.

DANK

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung mit Sachmitteln, sowie den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen.

LITERATUR

- 1 U. WANNAGAT, K. P. GIESEN UND F. RABET, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 U. WANNAGAT UND G. SCHREINER, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1889.
- 3 U. WANNAGAT, E. BOGUSCH UND P. GEYMAYER, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 801.
- 4 U. WANNAGAT UND G. SCHREINER, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1895.
- 5 U. WANNAGAT, E. BOGUSCH UND F. HÖFLER, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 203.
- 6 U. WANNAGAT UND R. BRAUN, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 1910.
- 7 U. WANNAGAT UND L. GERSCHLER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, im Druck, SiN 99.
- 8 O. SAUER UND J. HASEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 241.
- 9 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 156.
- 10 K. LIENHARD UND E. G. ROCHOW, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 331 (1964) 307.
- 11 U. WANNAGAT UND L. GERSCHLER, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, im Druck; SiN 93.
- 12 U. WANNAGAT, R. BRAUN, L. GERSCHLER UND H. J. WISMAR, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 321.

J. Organometal. Chem., 29 (1971) 217–225