

## DIE KONDENSATION VON TRI(ALKYLAMINOSILYL)AMINEN ZU CYCLODISILAZANEN UND DEREN IONISCHE RINGAUFWERTUNG ZU CYCLOTRISILAZANEN

H. BÜRGER \*, R. MELLIES und K. WIEGEL

*Anorganische Chemie, Fachbereich 9, Gesamthochschule, D-5600 Wuppertal (B.R.D.) und Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Juli 1977)

### Summary

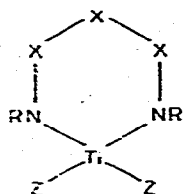
The tridentate ligand  $\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{NHMe})_3$  has been prepared. It can only be doubly metallated by  $\text{LiR}$ . Attempts to prepare  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{NHR})_3$  from  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  and  $\text{RNH}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$ ) afforded only cyclodisilazanes  $\text{HNRSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)_2\text{NR}$ . These rearrange in the course of their reaction with  $\text{LiC}_4\text{H}_9$ , to give cyclotrisilazane derivatives  $\text{LiN}(\text{SiMe}_2\text{NR})_2\text{SiMe}_2$ . The ring expansion proceeds at room temperature by an anionic mechanism and was not observed if only catalytic quantities of  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  were added.

### Zusammenfassung

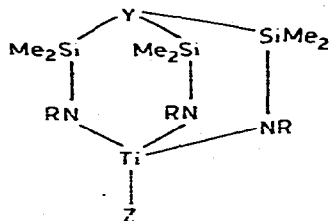
Der dreizählige Ligand  $\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{NHMe})_3$  wurde dargestellt; er lässt sich mit  $\text{LiR}$  nur zweifach metallieren. Versuche zur Synthese von  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{NHR})_3$  aus  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  und  $\text{RNH}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$ ) führten ausschliesslich zu Cyclodisilazanen  $\text{HNRSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)_2\text{NR}$ . Diese lagern sich im Zuge ihrer Umsetzung mit  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  zu Cyclotrisilazan-Derivaten  $\text{LiN}(\text{SiMe}_2\text{NR})_2\text{SiMe}_2$  um. Die bei Raumtemperatur ablaufende Ring-Erweiterung verläuft anionisch und wurde nicht beobachtet, wenn  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  nur in katalytischen Mengen zugegeben wurde.

### Einführung

Vorabgegangene Untersuchungen hatten gezeigt, dass neben spirocyclischen  $\text{Ti}(\text{IV})$ -Amiden besonders monocyclische Verbindungen des Typs A sich durch hohe Bildungsbereitschaft, gute thermische Stabilität, geringe Neigung zu Ligandenaustauschreaktionen am Ti-Atom und bemerkenswerte Stabilisierung von Ti-Z-Bindungen (z.B.  $\text{Z} = \text{Alkyl}, \text{Benzyl}$ ) auszeichnen, wenn der Substituent



(A)

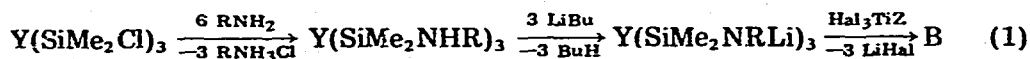


(B)

(Y = CH, N)

R oder das Ringatom X eine Organosilicium-Gruppe darstellen [1–3]. Deshalb war zu erwarten, dass eine konsequente mehrfache und gleichzeitige Anwendung bisher als stabilisierend erkannter Effekte — Chelateffekt, sterische und elektronische Wirkung des Si sowie eventuell zusätzlich transannulare N→Ti-Wechselwirkungen — den Bicyclooctan-Derivaten B vom bekannten Atran-Typ [4] besonders günstige Eigenschaften hinsichtlich der Abschirmung des vierten Liganden Z verleihen sollte.

Grundsätzlich kommt zur Darstellung von Verbindungen vom Typ B ein Syntheseweg nach Gl. 1 in Frage:



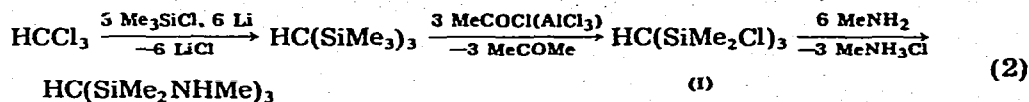
(Y = CH, N)

Dieser geplante Syntheseweg liess sich bisher aus näher zu erläuternden Gründen nicht verwirklichen, doch ergaben sich bei Versuchen zur Synthese des Chelatliganden  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{NRH})_3$  interessante und teilweise bisher unbekannte Reaktionswege und Syntheseprodukte, die im folgenden näher beschrieben werden.

## Ergebnisse

### 1. $\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{NHMe})_3$ und seine Metallierung

Das als Vorstufe benötigte  $\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  (I) wurde zwar bereits beschrieben [5], doch steht seine nähere Charakterisierung noch aus. Die Umwandlung von I in das bisher unbekannte  $\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{NHMe})_3$  (II) nach Gl. 2 ist eine Standardreaktion, die mit hoher Ausbeute abläuft.



(II)

Die physikalischen Eigenschaften und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von I und II (sowie zum Vergleich von  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_3$  [6]) sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Bemerkenswert ist einerseits die Substituentenabhängigkeit der CH-Resonanz, andererseits die HNCH-Kopplung; vgl. hierzu [7].

Die IR- und Raman-Spektren von I und II sind in Tabelle 2 zusammenge-

TABELLE 1  
PHYSIKALISCHE DATEN VON I UND II

	I	II	HC(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [6]
F. (°C)	38	51	
Kp. (°C/Torr)	65/0.1		
Löslichkeit	gut in Petroläther, Benzol, Äther		
<sup>1</sup> H-NMR in τ (ppm)			
CH	9.38	10.30	10.63
SiCH <sub>3</sub>	9.26	9.55	9.65
NCH <sub>3</sub>		7.38 D	
	<sup>3</sup> J(HH) 7 Hz		

stellt und qualitativ auf der Basis der Vergleichsspektren von CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [8], N(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub> [9] und Me<sub>3</sub>SiNHMe [10] zugeordnet.

Bei einem orientierenden Versuch zur Synthese von HC(SiMe<sub>2</sub>NMe)<sub>3</sub>TiBr nach Reaktion Gl. 1 zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes eine Vielzahl von Signalen und schloss aus, dass sich überwiegend die gesuchte Verbindung gebildet hatte. Es wurde deshalb die Stufe der Metallierung näher

TABELLE 2  
IR- UND RAMAN-SPEKTREN VON I UND II

CH(SiMe <sub>2</sub> Cl) <sub>3</sub> (I)		CH(SiMe <sub>2</sub> NHMe) <sub>3</sub> (II)		
IR	Ra	IR	Ra	Zuordnung
			3370w	ν(NH)
2972m	2970m		2968w	ν(CH <sub>3</sub> )
			2948w-m	
2915w(br)	2908s		2898m	
	2848m		2831w	ν(CH)
			2807w	
	1430w		1452m	δ(HCH)
1410m	1408w		1428m	
			1404m	
1262vs	1261w	1255s	1245w	δ <sub>3</sub> (SiCH <sub>3</sub> )
		1100s	1087m	
1049s				ν(CN)
1005(sh)	1023vw	1004s	1000w	
850vs		850vs	860w	ρ(SiCH <sub>3</sub> )
816vs	818w	827vs	824w	
782m	778w		778m	
763m	767w	757m-s	754w-m	ν <sub>as</sub> (SiC <sub>2</sub> )
		725m	742w-m	
694w	687vs, p	678m	660vs	ν <sub>s</sub> (SiC <sub>2</sub> )
657m	655w			
558w	548s, p	627m-w	624w	ν(SiN)
477vs	472vs, p	542m-w	536s	
353w	357vs, p	ν <sub>3</sub> (CSi <sub>3</sub> ) 445w	442s	ν <sub>s</sub> (CSi <sub>3</sub> )
			309m	
288s			270m	Deformationen
232s	240m-s		231s	
217(sh)	193m-s		199vs	
	169m-s		170m	
	140w		147m	
	115w		117m	

TABELLE 3  
METALLIERUNG VON II

Metallierungsreagenz	Lsm.	Temp. (°C)	Dauer (Std.)	Metallierungsgrad (%) grav./acidimetr.
BuLi	Petroläther	40	1	65/64
BuLi	Petroläther	65	10	68/67
BuLi	Petroläther/ Äther	35	2	66/65
MeLi	Petroläther	50	2	64/66

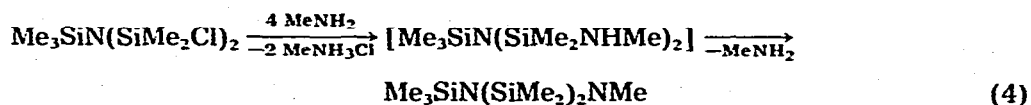
untersucht, da zu vermuten war, dass, wie erstmals bei  $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NH})_3$  beobachtet [11], die schrittweise Metallierung der drei NH-Funktionen zunehmend schwieriger würde.

Die Analyse der nach Tabelle 3 unter Variation der Reaktionsbedingungen dargestellten Metallierungsprodukte erbrachte ein einheitliches Bild: auch unter verschärften Bedingungen und mit Butyllithium im Überschuss werden stets nur zwei der drei H-Atome metalliert. Da das teilmetallierte Produkt aus Petroläther als farbloser Niederschlag ausfiel, lag zunächst der Schluss nahe, dass es sich infolge seiner Schwerlöslichkeit einer vollständigen Metallierung entzieht. Tabelle 3 bestätigt jedoch, dass auch in einem Petroläther/Äther-Gemisch, in dem sich teilmetalliertes II löst, ein übereinstimmendes Ergebnis erzielt wird.

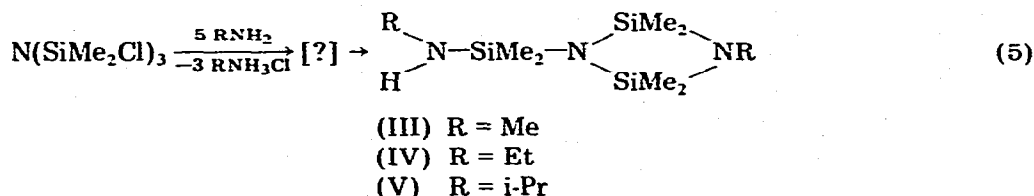
Auf Grund dieses Reaktionsverhaltens wird verständlich, warum eine Synthese des Bicyclooctan-Systems (B) nach einem Gl. 1 entsprechenden Reaktionsweg vorerst nicht möglich ist.

## 2. Die Reaktion von $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ mit Alkylaminen

Es war zu erhoffen, dass auf Grund der anderen Geometrie des Molekülzentrums und der möglichen  $\text{N} \rightarrow \text{Si}_3$ -Rückbindung der Ersatz der CH-Gruppe in II durch Stickstoff im analogen  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{NHR})_3$  eine vollständige Metallierung aller Alkylamino-Reste zulassen würde. Die Gl. 1 folgende Synthese von  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{NHR})_3$  aus dem bekannten  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  [12] schien auf den ersten Blick problemlos zu sein, wenngleich schon lange bekannt ist, dass sich Amino-trisilylamine nach Gl. 3 umlagern [13] bzw. nach Gl. 4 zu Cyclo-disilazanen kondensieren [14,15].



In der Tat bildete sich bei der Reaktion von  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  mit Methylamin, Äthylamin und auch Isopropylamin in keinem Fall das erhoffte Tris(aminosilyl)amin  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{NHR})_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$ ), sondern ausschliesslich in praktisch quantitativer Ausbeute ein um  $\text{RNH}_2$  ärmeres Produkt, das auf Grund aller analytischen und spektroskopischen Evidenz zweifelsfrei ein Cyclo-disilazan-Derivat ist, das in einer Gl. 4 analogen Reaktionsfolge nach Gl. 5 entsteht.



Uns wunderte, dass auch bei der Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren Isopropylamin nach Aussage des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums kein Hinweis auf ein weiteres Reaktionsprodukt, etwa das erwartete  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{NH-i-Pr})_3$ , vorhanden war. Auf der Suche nach diesem oder einem anderen Zwischenprodukt führten wir die Reaktion nach Gl. 5 bei  $-78^\circ\text{C}$  durch und untersuchten von  $\text{RNH}_3\text{Cl}$  abdekantierte Proben bei dieser Temperatur, wobei wir Sorge trugen, dass bei keiner Operation  $-50^\circ\text{C}$  überschritten wurden. Stets traten ausschliesslich die Signale der Endprodukte III–V auf, ggf. auch jene von überschüssigem Amin  $\text{RNH}_2$ . Die Frage, ob sich III–V direkt oder über ein nichtcyclisches Zwischenprodukt bilden, kann foiglich vorerst nicht beantwortet werden.

### 3. Aminosilyl-cyclodisilazane III–V

Die Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen III–V folgt zwingend aus Analysen,  $^1\text{H-NMR}$ - und Schwingungsspektren. Für die folgenden Überlegungen (vide infra) ist es wichtig, die Nichtidentität von III–V mit den isomeren Dialkyl-hexamethylcyclotrisilazanen  $\text{HN}(\text{SiMe}_2\text{NR})_2\text{SiMe}_2$  (VI, R = Me; VII, R = Et; VIII, R = i-Pr) zweifelsfrei zu beweisen. Für III und VI folgt diese Nichtidentität aus den Tabellen 4 und 5, für IV/VII bzw. V/VIII aus der Gegenüberstellung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Tabelle 5.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Für III–V sind in besonderem Masse die in Tabelle 5 zusammengestellten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren strukturspezifische Kriterien. Während das Cyclosilazan (VI) im Einklang mit der Erwartung drei Signale im Verhältnis 1 : 1 : 2 aufweist (das NH-Signal wurde nicht beobachtet) [16], zeigen die Verbindungen III–V erwartungsgemäss zwei Singulets im Verhältnis 1 : 2 für die  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Protonen sowie ein Singulett (III), Quartett und Triplett (IV) bzw. Septett und Dublett (V) für die *endo*-cyclische Alkylamino-Gruppe. Die *exo*-cyclische, terminale NHR-Gruppe gibt sich durch die Kopplung der zu N  $\alpha$ -ständigen CH-Protonen mit dem NH-Proton in Form eines Dubletts (III), eines Dubletts von Triplets (die wegen der zufälligen Gleichheit von  $^3J(\text{HCCH})$  und  $(\text{HCNH})$  zu einem Quartett entarten) (IV) sowie eines Dubletts von Septetts

TABELLE 4  
PHYSIKALISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN (III)–(VI)

Verbindung	Kp. ( $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ )	F. ( $^\circ\text{C}$ )	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Farbe	Löslichkeit
VI [16]	86–87/10	–42/–43	0.9165	1.4499	farblos	Sehr gut in Petroläther, Benzol, Äther
III	72/10	<–78	0.8852	1.4387		
IV	91.5/8		0.8750	1.4390		
V	98.5/5		0.8705	1.4407		

TABELLE 6

## 1H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN III—VIII

	III	IV	V	VI	VI [16]	VII	VIII
SiCH <sub>3</sub> <sup>a</sup> <i>endo</i>	9,51	9,54	9,40	9,55	9,93 <sup>b</sup>	9,51	9,60 [(NH) <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub> ]
SiCH <sub>3</sub> <i>exo</i>	9,75	9,75	9,73	9,60	9,95	9,61	9,61 [(NH)SiCH <sub>3</sub> ]
NCH	7,25	7,02	6,64	7,39	7,60	7,01	6,58 [NCH]
NCCH	—	8,78	8,75	—	—	8,78	8,68 [NCCH]
<sup>3</sup> J(HCCH) (Hz)	—	7,2	6,4	—	—	7	6 [ <sup>3</sup> J(HCCH) (Hz)]
NCH	7,30	7,09	6,76	—	—	—	—
NCCH	—	8,82	8,78	—	—	—	—
<sup>3</sup> J(HCCH) (Hz)	—	7,2	6,4	—	—	—	—
<sup>3</sup> J(HCNH) (Hz)	7,0	7,2	10,2	—	—	—	—

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen bezogen auf  $\tau$  (Benzol) 2,63 ppm, <sup>b</sup> Bezogen auf Cyclohexan [16].

(V) zweifelsfrei zu erkennen. Die Zuordnung der beiden Triplets (IV) bzw. Dubletts (V) der  $\text{CH}_3$ -Gruppen kann zwar ohne Doppelresonanzexperimente nicht zwingend festgelegt werden, doch ist es sehr wahrscheinlich, dass auch hier die Hochfeld-Resonanz auf die terminale NHR-Gruppe zurückgeht. In  $^3\text{J}(\text{HCNH})$  ist ein Gang erkennbar, der mit dem Diederwinkel  $\text{HCN/CNH}$  im Zusammenhang steht; vgl. Lit. [7].

*IR- und Raman-Spektren.* Die für III–V geforderte Cyclodisilazan-Struktur wird durch die Schwingungsspektren untermauert. Untersuchungen an einer Vielzahl von Disilylcyclodisilazanen [17] wiesen nach, dass von den 6 Streck-

schwingungen des  $\text{Si}-\text{N}-\begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} \end{array}-\text{Si}$ -Systems (Symmetrie  $D_{2d}$ ) auf Grund ihrer

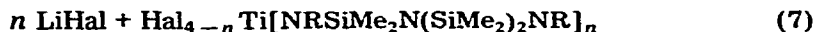
Lage und Intensität drei besonders charakteristisch und diagnostisch sind, nämlich:

$\omega_1$	$\nu_{\text{as}}$	(SiN <i>exo</i> )	IR	1020–1040 $\text{vs cm}^{-1}$
$\omega_2$	$\nu_{\text{as}}$	(SiN <i>endo</i> )	IR	890 $\text{vs cm}^{-1}$
$\omega_5$	$\nu_s$	(Ring)	Ra	460 $\text{vs, p cm}^{-1}$

Wegen des Charakters von  $\omega_1$  überrascht nicht, dass diese Schwingung in III–V fehlt;  $\omega_1$  findet sich als  $\nu_{\text{as}}(\text{SiNSi } \textit{exo})$  ( $926 \text{ cm}^{-1}$  in III) wieder.  $\omega_2$  und  $\omega_5$  treten dagegen erwartungsgemäss bei  $878/462$ ,  $885/462$  und  $890/453 \text{ cm}^{-1}$  auf und sind durch ihre ungewöhnliche Intensität zweifelsfrei zu erkennen (s. Experimentelles).

#### 4. Ringaufweitung zum Cyclotrisilazan

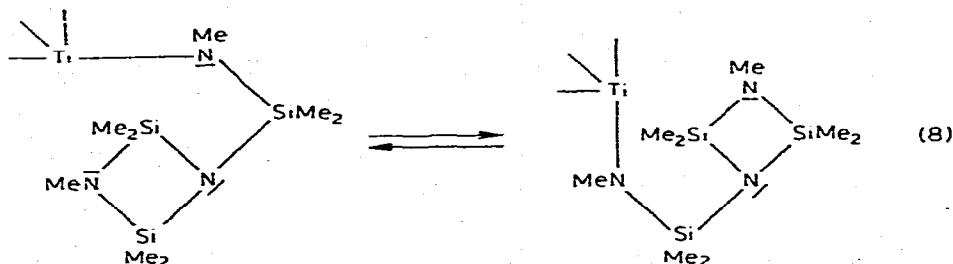
Das *N*-Alkylaminosilyl-pentaalkylcyclodisilazan-System der Verbindungen III–V stellt ein sekundäres Alkyl-silylamin dar, von dem in ähnlicher Weise wie von den Chelat-Liganden  $\text{Y}(\text{SiMe}_2\text{NHR})_2$  [1,2,18,19] nach Metallierung (Gl. 6) und folgender Reaktion mit Titan-tetrahalogeniden (Gl. 7) Titan-Derivate dar-



stellbar sein sollten. Von diesen erwarteten wir wegen der Sperrigkeit des Silyl-amino-Substituenten eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Ligandenaustausch-Reaktionen.

Bei einer Reaktion mit  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{TiBr}_4$  im Verhältnis 1 : 2 ( $n = 2$ ) bildeten sich tatsächlich mit 60% Ausbeute Bis(amido)-Verbindungen, die auf Grund ihres guten Kristallisationsverhältnis leicht in reiner Form erhältlich waren und die erwartete analytische Zusammensetzung besaßen [3]. Ihre Untersuchung mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz zeigte jedoch, dass die erwarteten *N*-Methyl-Verbindungen  $\text{Hal}_2\text{Ti}[\text{NMeSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)_2\text{NMe}]_2$  nur drei scharfe Resonanzlinien im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 2 für  $\text{NCH}_3$  :  $\text{SiCH}_3$  :  $\text{SiCH}_3$  aufwiesen. Da gleiches auch im Benzyl-Derivat " $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Ti}[\text{NMeSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)_2\text{NMe}]_2$ " auftrat [3], blieb ausser einer Deutung über eine zufällige Entartung der *NMe*-Signale, die jedoch wegen der unterschiedlichen chemischen Verschie-

bung für TiNMeSi- und SiNMeSi-Protonen ( $\tau$  6.39 und 7.46 im  $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NMeSiMe}_2)_2\text{NMe}$  [2]) höchst unwahrscheinlich ist, nur der Schluss, dass der Stickstoff-Substituent eine andere als die erwartete Struktur besitzt. Ein denkbare Strukturmodell einer entarteten Umlagerung mit schnellem *endo/exo*-Wechsel der NMe-Gruppe nach Gl. 8 kommt auch nicht in Frage, da dieses im



zeitlichen Mittel auch gleiche chemische Verschiebungen für die  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen fordert. Die Gleichheit der beiden NMe-Gruppen bleibt im Benzyl-Derivat im übrigen bis  $-60^\circ\text{C}$  erhalten [3].

Da auf Grund der Analysen und des Molekulargewichtes keine Zweifel an der Zusammensetzung der Bis-amido-Verbindungen bestehen, kommt auf Grund der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur eine Cyclotrisilazan-Struktur für den Liganden in Frage.

Aus der schwingungsspektroskopischen Untersuchung der Titanamide folgt, dass einerseits die charakteristischen Cyclodisilazan-Schwingungen, besonders  $\omega_5$  im Raman-Spektrum nahe  $460\text{ cm}^{-1}$ , fehlen. Dafür findet man z. B. eine starke IR-Bande bei ca.  $910\text{ cm}^{-1}$ , die  $\nu_{\text{as}}(\text{SiNSi})$  des Cyclotrisilazans zuzuordnen ist [3]. Im Grundkörper VI liegt diese Schwingung bei  $930\text{ cm}^{-1}$  [16].

Im weiteren zeigte sich, dass die Umwandlung des Cyclodisilazans in ein Cyclotrisilazan bereits im Zuge der Metallierungsreaktion Gl. 6 erfolgt, die Weiterreaktion mit  $\text{Ti}(\text{Hal})_4$  somit für die Ringaufweitung ohne Bedeutung ist. Im einzelnen war dabei zu erkennen, dass bei der Zugabe von ca. 2/3 des  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  in Hexan bei Raumtemperatur zu III und V ein farbloser Niederschlag auszufallen beginnt, bei dem es sich um die metallierten Cyclotrisilazane IX und XI handelt. Die Metallierung von IV kann dagegen in Lösung zu Ende geführt werden, da X in Petroläther und Benzol leicht löslich ist.

*N*-Lithium-octamethylcyclotrisilazan (IX) wurde bereits früher von Wannagat und Paul [20] durch Metallierung des Cyclotrisilazans nach Gl. 9 erhalten. Unser Produkt IX ist allem Anschein nach mit diesem identisch.

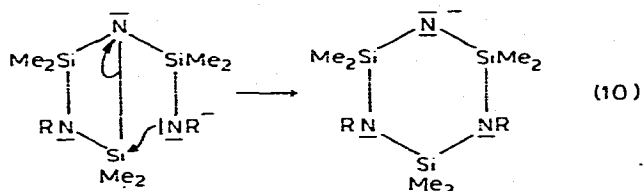


Durch Hydrolyse mit stöchiometrischen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  bilden sich aus IX–XI die Cyclotrisilazane VI–VIII, die in den wiederum homogenen Lösungen  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert werden können. Die in Tabelle 5 zusammengestellten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind von zwei Si– $\text{CH}_3$ -Signalen sowie einem einzigen nicht durch HCNH-Kopplung aufgespaltenen N-Alkyl-Signal in dem von der Strukturformel geforderten Intensitätsverhältnis gekennzeichnet. Über die weiteren Eigenschaften der Cyclotrisilazane wird in einer folgenden Mitteilung ausführlich berichtet.



## Diskussion

Die Ringerweiterung der Cyclodisilazane (III–V) zu den entsprechenden Cyclotrisilazanen verläuft offensichtlich ionisch über die N-metallierten Produkte. Zumindest unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen erfordert die Umlagerung stöchiometrische Mengen an Lithiumbutyl; beim Einsatz katalytischer Mengen haben wir keine Umlagerung beobachtet.



Die Ringerweiterung nach Gl. 10 ist insofern bemerkenswert, als sie in umgekehrter Richtung abläuft wie die üblicherweise beobachtete Ringkontraktion unter anionischer Umlagerung. Nach diesem Reaktionstyp wurde z.B. von Fink [21] erstmals Disilylcyclodisilazan aus Tetralithium-Cyclotetrasilazan dargestellt, und Breed [22] beobachtete eine gleichartige Ringverengung bei einer Reihe von Cyclotrisilazanen, allerdings von anderer Zusammensetzung als VII, VIII, unter Bildung von Cyclodisilazanen.

Dagegen steht die Erweiterung Vierring  $\rightarrow$  Sechsring in Übereinstimmung mit den Befunden thermischer Umlagerungen (Gl. 11), die offensichtlich be-



vorzugt zu dem thermodynamisch begünstigten Cyclotrisilazan führen. Während Breed [15] allerdings glaubte, aus einem Cyclodisilazan thermisch ein Cyclotetrasilazan erhalten zu haben, wiesen Wannagat et al. [23] nach, dass es sich bei den Reaktionsprodukten um verschiedene Cyclotrisilazane handelte. Die Sechsringgemische bilden sich auch thermisch oder katalytisch aus Cyclotetrasilazanen [24].

## Experimentelles

**Ausgangssubstanzen.**  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_3$  [6] und  $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  [12,25] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

**Tris(dimethylchlorsilyl)methan (I)** nach [5]. Zu einer Suspension von 44.4 g (0.33 Mol) wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in 23.2 g (0.1 Mol)  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_3$  werden unter Kühlung auf  $20^\circ\text{C}$  27.5 g (0.35 Mol)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  getropft. Nach 1 std. Erwärmen auf  $50^\circ\text{C}$  wird das homogene Gemisch mehrfach mit Aether extrahiert, eingengt und I durch Kurzwegsublimation ( $65^\circ\text{C}$  Badtemperatur, 0.1 Torr) mit einer Ausbeute von 85% gewonnen. Analysen s. Tabelle 6.

**Tris(methylaminodimethylsilyl)methan (II).** 29.4 g (0.1 Mol) I in 150 ml. Petroläther werden zu einer  $-78^\circ\text{C}$  kalten Lösung von 24.8 g (0.8 Mol)  $\text{MeNH}_2$  in 400 ml Petroläther getropft. Nach beendeter Reaktion wird 2 Std. bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt, filtriert und auf 60 ml eingengt. Nach Köhlen auf  $-20^\circ\text{C}$  fällt II in farblosen Kristallen aus; Ausbeute 83%.

**N-Methylaminodimethylsilyl-pentamethylcyclodisilazan (III).** Zu einer

—78°C kalten Lösung von 62 g (2 Mol) MeNH<sub>2</sub> in 1 l Petrolaether tropft man 80 g N(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub> in 400 ml Petrolaether, erwärmt unter Rühren auf Raumtemperatur, filtriert, engt ein und fraktioniert im Vakuum. Ausbeute 82%. IR: 3416m ( $\nu$ (NH)), 2950vs, 2890vs, 2808vs, 1430w, 1400w, 1371m, 1252vs, 1236sh, 1160w, 1101m, 1072vs, 926m, ( $\nu$ (SiN)*exo*), 876vs ( $\nu_{as}$ (SiNSi)*endo*), 838m, 794s, 742vw, 712vw, 677w, 647w cm<sup>-1</sup>. Raman: 2948m, 2895sp, 2808mp, 1432w, 1410w, 1240w, 1112w, 1100w, 875w, 767w, 719w, 675m, 646mp, 579mp ( $\nu$ (SiN), 462vsp ( $\nu$ (Ring)), 430mp, 240m, 200s cm<sup>-1</sup>.

*N*-Äthylaminodimethylsilyl-*N'*-äthyl-tetramethylcyclodisilazan (IV). Analog, Ausbeute 89%. IR: 3430w, ( $\nu$ (NH)), 2970s, 2900w, 2870sb, 1450m, 1400m, 1380(sh), 1353w, 1300vw, 1255vs, 1240(sh), 1129s, 1069vs, 936m, 885vs, 837w, 792vs, 720vw, 680m, 655w, 590w, 430mb, 241 cm<sup>-1</sup>. Raman: 2955m, 2896vsp, 2870mp, 2800vw, 1477w, 1453s, 1400m, 1380vw(sh), 1356vw, 1295vw, 1252w(sh), 1237mp, 1130vw, 1087mp, 1068mp, 950w, 930vw, 877vw, 840vw, 805vw, 771w, 719sp, 677w, 651p, 585mp, 467vsp, 440m(sh), 240m, 200s, 180(sh), 145w cm<sup>-1</sup>.

*N*-Isopropylaminodimethylsilyl-*N'*-isopropyl-tetramethylcyclodisilazan (V). Analog, Ausbeute 78%. IR: 3408w, 2970s, 2880m(sh), 1405w, 1375w, 1360w, 1253s, 1240s, 1170m, 1130m, 1084s, 1053vs, 1017m, 935w, 890vs, 826m, 792vs, 720vwb, 680w, 655vw, 640vw, 600vwb, 470vwb, 237s cm<sup>-1</sup>. Raman: 2958m, 2930w(sh), 2898vsp, 2867mp, 2750vwp, 2710vwp, 2620vwp, 1456w, 1447m, 1400m, 1339vw, 1322vw, 1322vw, 1255(sh), 1237wp, 1165w, 1126vw, 1086mp, 1055vwp, 1017vw, 935w, 917vw, 883mp, 830vwp, 769w, 718sp, 675w, 650mp, 600(sh)p, 584mp, 485m(sh)p, 455vsp, 360vw, 241m, 200s, 175w, 135vw cm<sup>-1</sup>.

*N*-Lithium-octamethylcyclotrisilazan (IX). 0.1 Mol (III) in 100 ml Petrolaether werden bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer äquimolaren Menge LiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 15%ig in *n*-Hexan, versetzt. Nach Zugabe von 2/3 des LiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> beginnt (IX) als farbloser Niederschlag auszufallen. Nach beendeter Reaktion erwärmt

TABELLE 6  
ANALYSEN

	Summenformel	Mol.-Gew. gef. (ber.)	Analysen (gef. (ber.)) (%)					
			C	H	Cl	Li	N	Si
I	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	296 (293.85)	28.4 (28.61)	6.4 (6.52)	36.0 (36.20)			28.8 (28.67)
II	C <sub>10</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	280 (277.64)	43.1 (43.26)	11.4 (11.25)			15.1 (15.13)	31.0 (30.35)
III	C <sub>8</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	247 (247.57)	38.6 (38.81)	9.9 (10.18)			17.0 (16.97)	33.4 (34.03)
IV	C <sub>10</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	247 (275.62)	43.1 (43.58)	10.5 (10.61)			15.6 (15.25)	30.6 (30.57)
V	C <sub>12</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	303.67 (303.67)	47.2 (47.46)	10.7 (10.95)			13.9 (13.84)	27.3 (27.75)
IX	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> LiN <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	253.50 (253.50)	37.5 (37.91)	9.7 (9.54)		2.6 (2.74)	16.4 (16.58)	
XI	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> LiN <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	309.61 (309.61)	46.3 (46.55)	10.2 (10.42)		2.3 (2.24)	13.7 (13.57)	

man kurz, filtriert den amorphen Niederschlag ab und trocknet in Vakuum. Ausbeute fast quantitativ.

*N-Lithium-N',N"-diisopropyl-hexamethylcyclotrisilazan (XI)*, analog, farbloser Niederschlag.

*N-Lithium-N',N"-diäthyl-hexamethylcyclotrisilazan (X)*, analog, bleibt jedoch in Petroläther und Benzol in Lösung. Analysen und Spektren s. Ref. [18].

#### Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie sowie der Bayer AG, Leverkusen, für Sachspenden, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen.

#### Literatur

- 1 U. Dämmgen und H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 173.
- 2 H. Bürger und K. Wiegel, *J. Organometal. Chem.*, 124 (1977) 279.
- 3 D.J. Brauer, H. Bürger und K. Wiegel, In Vorbereitung.
- 4 M.G. Woronkow, G. Seltshan, A. Lapsina und W.A. Pestunowitsch, *Z. Chem.*, 8 (1968) 214.
- 5 H. Sakurai, K. Tominage, T. Watanabe und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, 45 (1966) 5493.
- 6 R.L. Merker und M.J. Scott, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 98.
- 7 D. Schmid, M. Schlingmann und U. Wannagat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 32.
- 8 W. Schmid, Dissertation, T.U. Braunschweig, 1975.
- 9 H. Bürger, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 869.
- 10 H. Bürger und U. Goetze, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 155.
- 11 W. Fink, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 467.
- 12 U. Wannagat und E. Bogusch, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 97.
- 13 U. Wannagat und H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 337.
- 14 L.W. Breed, R.L. Elliot und J.C. Wiley jr., *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 315.
- 15 L.W. Breed und R.L. Elliot, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 447.
- 16 U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 203.
- 17 H. Bürger, E. Bogusch und P. Geymayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 124.
- 18 H. Bürger und K. Wiegel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 157.
- 19 H. Bürger, K. Wiegel, U. Thewalt und D. Schomburg, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 301.
- 20 U. Wannagat und V. Paul, *Monatsh. Chem.*, 105 (1974) 1240.
- 21 W. Fink, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 736.
- 22 L.W. Breed, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1940.
- 23 U. Wannagat, R. Braun und L. Gerschler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 381 (1971) 168.
- 24 U. Wannagat, F. Rabet und H.J. Wismar, *Monatsh. Chem.*, 102 (1971) 1429.
- 25 U. Wannagat, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 4 (1965) 605.