

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SILICIUM-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN LXXXIX*. DODEKAMETHYLCYCLOTETRASILAZAN

ULRICH WANNAGAT**, ROLF BRAUN, LUTZ GERSCHLER UND HANS-JÜRGEN WISMAR***
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig (Deutschland)
(Eingegangen den 13. August 1970)

SUMMARY

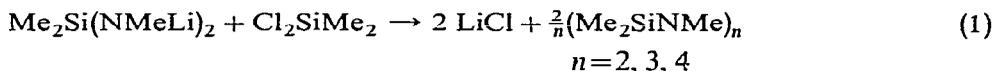
Dodecamethylcyclotetrasilazane (I) was prepared for the first time according to scheme 1 [eqns. (2)–(5)] and confirmed in its structure by NMR and IR spectroscopy. It melts at 258–260° but transforms at 51–52° into plastic crystals.

ZUSAMMENFASSUNG

Dodekamethylcyclotetrasilazan (I) wurde erstmalig gemäss Schema 1 [Gl. (2)–(5)] dargestellt und in seiner Struktur über ¹H-NMR- und IR-Spektren sichergestellt. Es schmilzt erst bei 258–260°, geht aber bereits bei 51–52° in den Zustand plastischer Kristalle über.

1. ÜBERBLICK

Dodekamethylcyclotetrasilazan (I) war bisher unbekannt. Fink⁵ erwähnt, bei der Umsetzung von metalliertem Bis(methylamino)dimethylsilan mit Dimethyldichlorsilan gemäss Gl. (1) in geringen Mengen eine Verbindung dieser Zusammensetzung im Gemisch mit Cyclodi- und -trisilazanen erhalten zu haben. Die für sie



angegebenen physikalischen Daten (Schmp. 205°, Sdp. 155°/12 mm) sind in keiner Weise mit denen von (I) identisch. Dennoch könnte Fink (I) in Händen gehabt haben.

Uns gelang es, Dodekamethylcyclotetrasilazan auf vier verschiedenen Wegen darzustellen [Schema 1, Gl. (2)–(5)], und zwar durch Kombination difunktionaler SiN-Baueinheiten⁶ nach den Prinzipien 5 + 3 [Gl. (2)], 3 + 1 + 1 + 3 [Gl. (3)], 5 + 5 – 1 – 1 [Gl. (4)] sowie 8 mal 1 [Gl. (5)].

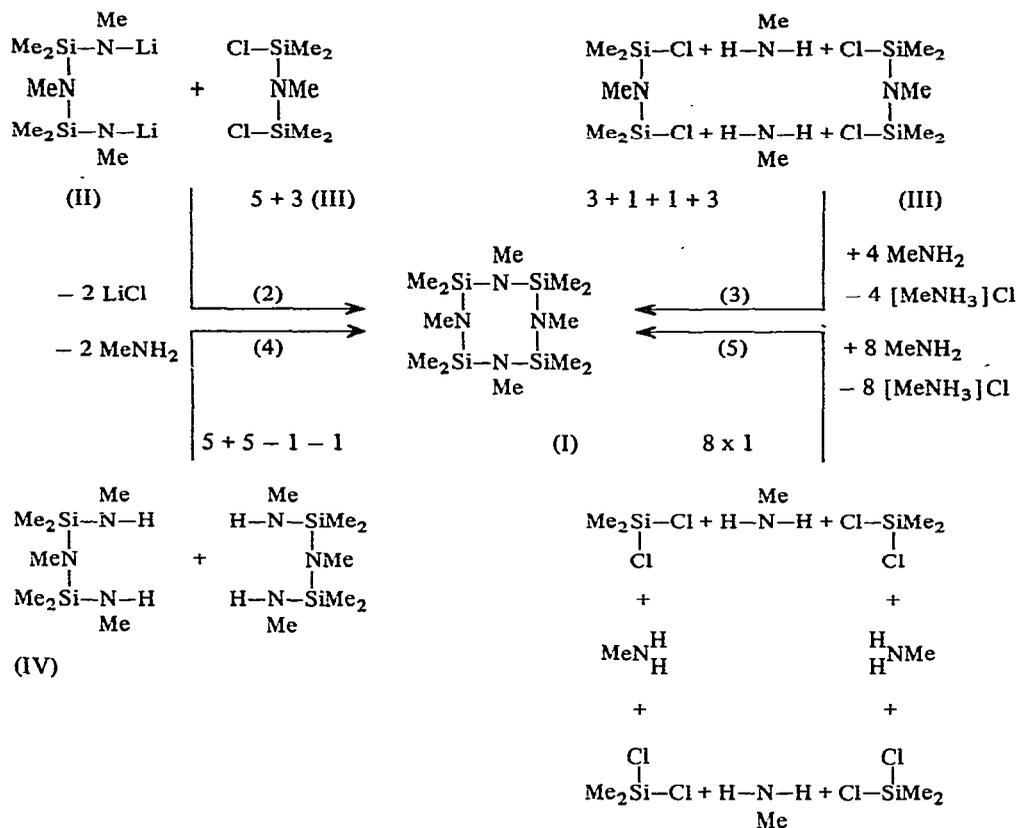
* Für LXXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Sonderdrucke über U.W., D-33 Braunschweig (Deutschland), Pockelstr. 4.

*** Mit Auszügen aus Refs. 2, 3 und 4.

SCHEMA 1

REAKTIONSWEGE ZU DODEKAMETHYLCYCLOTETRASILAZAN (I)



2. DARSTELLUNGSVERFAHREN

Reaktion (2)

Zu einer aus 20.5 g (0.1 Mol) 1,3-Bis(methylamino)pentamethyldisilazan und 83 g (0.2 Mol) einer 15-proz. petrolätherischen Butyllithiumlösung in 800 ml Petroläther (40–60°) (PÄ) dargestellten Suspension der Dilithiumverbindung (II) tropft man bei 20° 21.4 g (0.1 Mol) des 1,3-Dichlordisilazans (III) in 50 ml PÄ, rührt 20 Stdn. unter Rückflusssieden, filtriert den ausgefallenen Niederschlag (10.0 g; ber. 8.5 g LiCl) unter N₂ und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Bereits beim Einengen kristallisiert (I) in grossen Nadeln aus. Es fallen insgesamt 25 g (71%) an.

Reaktion (3)

In eine bei –20° gehaltene Lösung von 93 g (3 Mol) Methylamin in 1500 ml PÄ tropft unter starkem Rühren langsam 216 g (1 Mol) 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan (III), rührt bei 20° 90 Min, dann unter Rückfluss 10 Stdn. weiter und filtriert das angefallene Methylammoniumchlorid (134 g; ber. 131 g) ab. Beim Abziehen des

Lösungsmittels kristallisieren 109 g (64%) (I) aus. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Destillation noch 37 g (0.18 Mol) 1,3-Bis(methylamino)pentamethyldisilazan (IV) gewinnen.

Reaktion (4)

Erhitzt man (IV) zum Rückfluss, so findet keine Abspaltung von Methylamin statt. Diese kommt erst nach Zufügen von einer Spatelspitze Ammoniumsulfat in Gang. Nach Beendigung der Methylaminentwicklung findet sich im Reaktionsprodukt hauptsächlich Nonamethylcyclotrisilazan $[-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NMe}-]_3$ (V) und nur etwa 6% an Dodekamethylcyclotetrasilazan $[-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NMe}-]_4$ (I). Wir konnten zeigen, dass dieses überraschende Ergebnis auf der weitgehenden Umwandlung von (I) in (V) in Gegenwart von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beruht⁷. So entsteht (I) gemäss Gl. (4) wohl in hohen Ausbeuten, erleidet aber anschliessend durch den Kondensationskatalysator eine Ringverengung zu (V).

Reaktion (5)

Lässt man eine Lösung von 375 g (2.91 Mol) Dimethyldichlorsilan in 2000 ml PÄ, in die unter starkem Rühren bei 20° Methylamin bis zu einem pH-Wert von 7 eingeleitet worden war und die beim Abfiltrieren des Methylammoniumchlorids über eine grosse Vakuumnutsche etwa die Hälfte des Lösungsmittels verloren hatte, noch 8 Tage lang stehen und destilliert dann das restliche Lösungsmittel unter Normaldruck ab, so liefert eine Vakuumdestillation neben 150 g (0.58 Mol; 60%) Nonamethylcyclotrisilazan (V) im Rückstand noch 69.2 g (nach Umkristallisation; 0.20 Mol = 27%) Dodekamethylcyclotetrasilazan (I).

3. STRUKTURBESTIMMUNG

Die Identität der nach (2–5) erhaltenen Produkte mit der gesuchten Verbindung (I) ergibt sich aus Elementaranalyse, ¹H-NMR- und IR-Spektrum. (Gef.: C, 41.01; H, 10.79; N, 15.59; Si, 31.95; Mol.-Gew. ebullioskopisch in Diäthyläther, 343. C₁₂H₃₆N₄Si₄ ber.: C, 41.36; H, 10.41; N, 16.06; Si, 32.16%; Mol.-Gew., 349.11.)

Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich zwei scharfe Signale im erwarteten Intensitätsverhältnis 1/2, in CCl₄-Lösung mit TMS als innerem Standard bei τ 7.59 (NCH₃) und 9.92 (SiCH₃) ppm, in Benzol als Lösungsmittel und innerem Standard

TABELLE 1

LAGE (cm⁻¹) UND ZUORDNUNG DER IR-BANDEN VON DODEKAMETHYLCYCLOTETRASILAZAN(I)

$\nu + \delta$ (Ring)	$\left\{ \begin{array}{l} 341 \text{ vs} \\ 357 \text{ vs} \\ 399 \text{ s} \end{array} \right.$	$\rho_{\text{as}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$	842 m	$\nu(\text{CH}) \left\{ \begin{array}{l} \text{NCH}_3 \\ \text{SiCH}_3 \\ \text{SiCH}_3 \\ \text{NCH}_3 \end{array} \right.$	2821 vs
$\delta(\text{CNSi})$		$\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{NCH}_3)$	913 vs		2903 vs
		$\nu(\text{CN})$	1078 vs		2957 vs
$\nu_s(\text{Ring})$	$\left\{ \begin{array}{l} 540 \text{ vw} \\ 608 \text{ vw} \end{array} \right.$	$\rho(\text{NCH}_3)$	1189 m		
$\nu_s(\text{SiC}_2)$	$\left\{ \begin{array}{l} 646 \text{ vw} \\ 676 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{\text{as}}(\text{SiCH}_3) \\ \delta_s(\text{NCH}_3) \end{array} \right.$	1414 m		
$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_2)$	$\left\{ \begin{array}{l} 763 \text{ m} \\ 784 \text{ m} \end{array} \right.$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiCH}_3 \text{ 1439 m} \\ \text{NCH}_3 \text{ 1475 w} \end{array} \right.$		
$\rho_s[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$	808 s				

dagegen bei τ 7.59 und 9.79 ppm.

Das im Bereich $200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ aufgenommene IR Spektrum (Tabelle 1) steht ebenfalls mit der Struktur (I) in Einklang.

Die Röntgenstrukturanalyse⁸ von (I) ist auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen und bisher noch nicht zum Abschluss gekommen.

4. EIGENSCHAFTEN UND THERMISCHES VERHALTEN

Dodekamethylcyclotetrasilazan ist gegen Hydrolyse relativ unempfindlich. Es löst sich gut in den üblichen inerten organischen Lösungsmitteln. Aus Petroläther kristallisiert es in unregelmässig hexaedrischen Plättchen, daneben finden sich Pentaeder und Rhomben.

Beim Erwärmen verlieren die bei Raumtemperatur spröden Kristalle von (I) ab etwa 50° ihre scharfen Konturen, sie werden plastisch und weich. Im offenen Schmelzpunktröhrchen setzt bei 60° , im geschlossenen bei 80° Sublimation ein; sie ist bei 200° sehr stark. Bei 258.3° beginnen die Kristalle zu schmelzen; der Schmelzvorgang ist bei 260.6° beendet. Unter dem Polarisationsmikroskop werden die bei Raumtemperatur goldgelben bis blassblauen, anisotropen Kristalle bei $45\text{--}50^\circ$ dunkel, undurchsichtig, optisch isotrop; sie müssen also in die kubische Form übergehen.

Untersuchungen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse unterstützen diese Beobachtungen (Fig. 1). Im Bereich $20\text{--}270^\circ$ finden sich zwei Peaks für endotherme

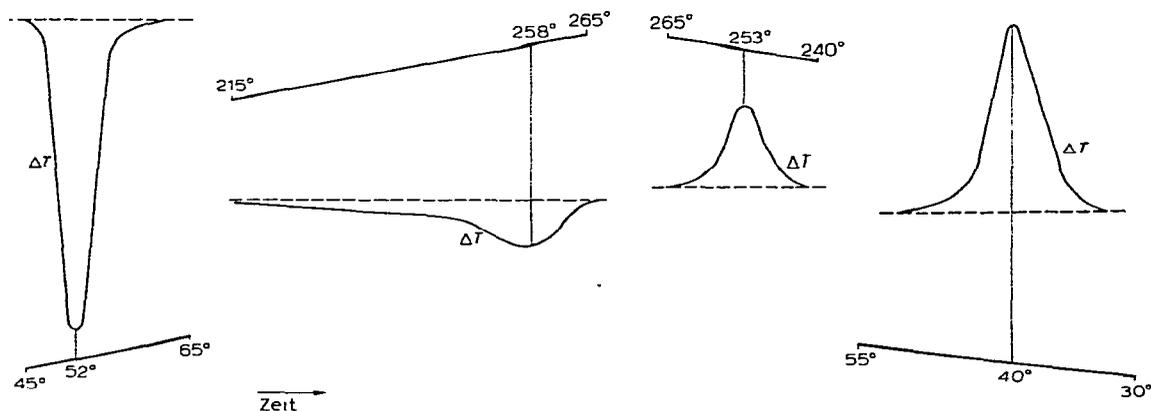


Fig. 1. Differentialthermoanalyse* des Dodekamethylcyclotetrasilazans.

Prozesse. Das bei $51\text{--}52^\circ$ liegende Peakmaximum zeigt die Kristallumwandlung in die kubische, plastische Phase an. Der Schmelzpeak setzt bereits bei 218° an; sein Maximum findet sich bei 258° . In der Abkühlungskurve liegt das Maximum des Erstarrungspeaks bei 253° , das des Umwandlungspeaks plastische \rightarrow spröde Phase bei 40° . Nach vorherigem Schmelzen der Substanz (I) ist dieser Umwandlungspeak noch tiefer herabgedrückt (22° ; Anwesenheit von Zersetzungsprodukten?).

Dodekamethylcyclotetrasilazan verhält sich thermisch danach wie viele

* Tieftemperatur-DTA-Apparatur 404T, Fa. Netzsch. Selb (Bayern).

Tris(silyl)amine, die einen Bereich plastischer Kristalle mit hoher Umwandlungswärme und geringer Schmelzwärme aufweisen^{9,10}. Eine Folge davon sind hohe Abhängigkeit des Schmelzpunkts von Verunreinigungen und grosse kryoskopische Konstanten. Wir konnten sie für (I) aus abtastenden Messungen zu K_{kr} ca. 45 grad·kg·mol⁻¹ bestimmen und damit in der Grössenordnung der mittleren kryoskopischen Konstanten des Camphers festlegen.

Die Destillation von (I) unter vermindertem Druck bereitet infolge seiner hohen Sublimationstendenz Schwierigkeiten. Ein Rohprodukt schmilzt infolge der hohen kryoskopischen Konstanten bereits bei ca. 200°. Das Thermometer vor der Destillationsbrücke zeigt dann bei 12 mm Temperaturen von ca. 150° an. Hierbei handelt es sich offensichtlich um Desublimationseffekte. Dass wie bei Fink⁵ die Substanz (I) unter Normaldruck einen Schmelzpunkt von 205° haben, aber bei 12 mm bereits bei 155° sieden soll, ist physikalisch wohl unmöglich. Die wachsartig-opaken Kristalle der plastischen Form von (I) täuschen einen Flüssigkeitszustand vor. Nach unseren Erfahrungen ist es selbst bei 140 mm nicht möglich, (I) zu destillieren, weil es sofort sublimiert. Nur unter Normaldruck und sehr hohen Aufheizgeschwindigkeiten destilliert Dodekamethylcyclotetrasilazan bei einem Siedepunkt von 306°.

DANK

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Jonas, Leverkusen, für die Überlassung des Dimethyldichlorsilans als Ausgangsmaterial, Herrn Dozent Dr. H. Bürger, Braunschweig, für die Diskussion des IR-Spektrums, sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 U. WANNAGAT UND F. RABAT, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 155.
- 2 R. BRAUN, Dissertation T.U. Braunschweig, 1969.
- 3 L. GERSCHLER, Dissertation T.U. Braunschweig, 1971.
- 4 H. J. WISMAR, Diplomarbeit T.U. Braunschweig, 1969.
- 5 W. FINK, *Helv. Chim. Acta.* 47 (1964) 498.
- 6 U. WANNAGAT, *Pure Appl. Chem.*, 13 (1966) 263.
- 7 U. WANNAGAT UND L. GERSCHLER, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 8 N. L. PADDOCK, Vancouver, persönliche Mitteilung.
- 9 L. W. BREED UND R. L. ELLIOTT, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 447.
- 10 D. SCHMID UND U. WANNAGAT, Veröffentlichung in Vorbereitung.