

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SILICIUM-STICKSTOFF- VERBINDUNGEN

87*. EIN NEUES, UNERWARTETES Si,N,C-SPIRAN AUS SILICIUMTETRA- CHLORID UND NATRIUM-BIS(TRIMETHYLSILYL)AMID

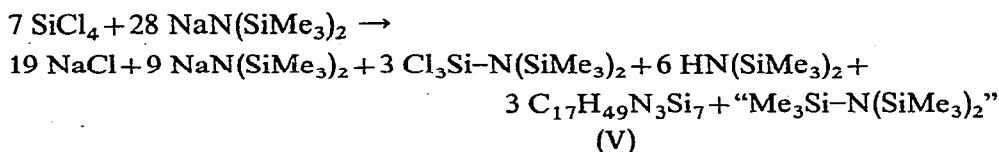
ULRICH WANNAGAT**, JOACHIM HERZIG UND HANS BÜRGER***

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig (Deutschland)

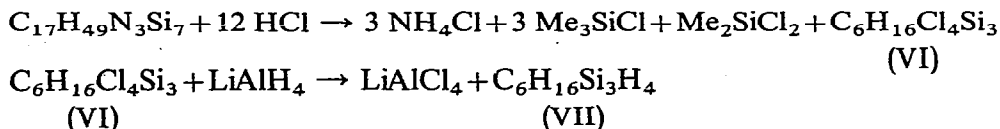
(Eingegangen den 17. Februar 1970)

SUMMARY

Dropwise addition of SiCl_4 to $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ at 200° gives the compound $\text{C}_{17}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{Si}_7$ almost quantitatively according to the equation:



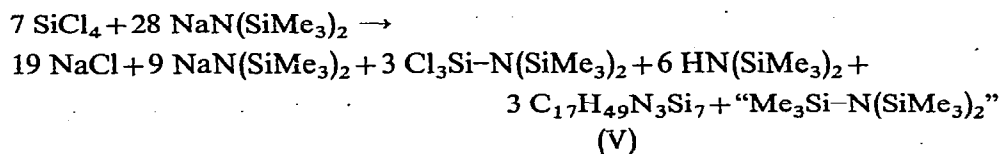
This was shown to be 1,3,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-2,2,6,6-tetramethyl-2,4,6-trisila-1,3,5-triazaspiro[3.3]heptane (V). Proof of this structure was obtained from the cleavage by HCl in accordance with the equations:



to give (trimethylsilyl)(dimethylchlorosilyl)(trichlorosilyl)methane (VIa) and (trimethylsilyl)(dimethylsilyl)silylmethane (VIIa), and also from the IR, NMR and mass spectra. The structure was confirmed independently by X-ray diffraction analysis.

ZUSAMMENFASSUNG

Beim Zutropfen von SiCl_4 zu $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ bei 200° bildet sich nahezu quantitativ gemäss der Gleichung:



* Für 86. Mitteilung Siehe Ref. 1

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

*** Mit Auszügen aus Ref. 5 und 14

Ergebnissen. Sie liessen sich, so oft sie auch durchgeführt wurden, reproduzieren.

Reaktion (3). In eine gerührte Schmelze von 91.5 g (0.5 Mol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ bei 200° tropften langsam 21.0 g (0.12 Mol) SiCl_4 , wobei sich das Gemisch in stürmischer Reaktion zusehends unter Nebenbildung trübte. Über längere Zeit konnte starker Rückfluss einer farblosen Flüssigkeit beobachtet werden. Die Temperatur von 200° wurde über 3 Stunden beibehalten. Der Ansatz ging beim Abkühlen in den Zustand einer halbfesten, gelblichen Masse über.

Durch Digerieren mit 150 ml Petroläther konnten 38 g eines weissen, festen Rückstandes abgetrennt werden. Er bestand im wesentlichen aus NaCl und unumgesetztem $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Die Destillation der Lösung führte neben zurückgewonnenem Lösungsmittel ($40\text{--}85^\circ$) und einer geringen Zwischenfraktion ($85\text{--}112^\circ$; 1.2 g) zu vier verschiedenen Fraktionen.

Fraktion I ($112\text{--}140^\circ$; 17.5 g) erwies sich überraschenderweise als Hexamethyldisilazan $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (IV). Nach erneuter Destillation stimmten Siedepunkt, IR-Spektren, Brechungsindex und Elementaranalyse vollständig mit dieser Verbindung überein. n_D^{20} 1.4078; Lit.⁶ 1.4080. (Gef.: C, 44.51; H, 11.69; N, 8.64. $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$ ber.: C, 44.73; H, 11.71; N, 8.70%.)

Da alle Operationen unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt worden waren, blieb anfangs rätselhaft, woher das H-Atom der HN-Gruppe stammte.

Fraktion II ($90\text{--}120^\circ/15$ mm; 19.3 g) erstarrte in der Vorlage zu einer wachsartigen, weissen Substanz. Eine erneute Destillation ergab für die Hauptmenge einen Siedepunkt von $96\text{--}98^\circ/10$ mm (Lit.⁷ $103^\circ/13$ mm); Schmp. $81\text{--}84^\circ$ (Lit.⁷ $80\text{--}85^\circ$). (Gef.: C, 24.78; H, 6.34; Cl, 35.43; N, 4.30. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NSi}_3$ ber.: C, 24.48; H, 6.13; Cl, 36.11; N, 4.76%.) Diese Werte sind identisch mit jenen des (Trichlorsilyl)bis(trimethylsilyl)amins (III), der ersten Reaktionsstufe nach Gl. (2).

Fraktion III bildete sich im Anschluss an die zweite in Form kristalliner, durch Sublimation hervorgerufener Schichten. Da diese bald die Destillationsbrücke verstopften, wurden sie über einen kurzen Luftkühler und durch ständiges Fächeln mit einem Bunsenbrenner in die Vorlage übergetrieben. Es lagen dann 25.0 g eines leicht gelben, wachsartig-kristallinen Produktes (V) vor, das sich aus heissem Methanol umkristallisieren liess. Alle diese Eigenschaften entsprachen dem gesuchten Tetrakis[bis(trimethylsilyl)amino]silan (II). Der Aufbau der Substanz (V) erwies sich jedoch als wesentlich komplizierter und entzog sich über eine lange Zeit der Aufklärung.

Fraktion IV. Es verblieben im Destillationskolben 7.0 g (5%) einer honigartig-gelben Substanz, die sich durch scharfes Erhitzen ohne Zeichen von Zersetzungerscheinungen in eine Vorlage übertreiben liess. Sie behielt dabei ihre Beschaffenheit bei. Wahrscheinlich lag sie in einer höherpolymeren Struktur vor.

2. Die Zusammensetzung der unbekannteten Substanz (V) und ihre Eigenschaften

Die als dritte Fraktion der Umsetzung von SiCl_4 mit geschmolzenem $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ anfallende Substanz (V) sublimiert unter Normaldruck bei 110° , unter einem Druck von 1 mm bereits ab 80° in Form kompakter, stark lichtbrechender Kristalle. Sie löst sich gut in Petroläther, Äther, Benzol oder Chloroform. Sie ist hydrophob und schwimmt auf Grund ihres geringeren spezifischen Gewichts (D 0.97 g/cm³) auf der Wasseroberfläche, ohne sich dabei zu zersetzen. Selbst von Metha-

nol wird Substanz (V) nicht angegriffen; sie ist sogar aus heissem Methanol gut umkristallisierbar.

Alle diese Eigenschaften sprachen für ein weitgehend kugelförmiges Molekül mit abgeschirmten SiN-Bindungen, wie sie auch für das gesuchte Tetrakis[bis(trimethylsilyl)amino]silan (II) zu erwarten waren. Die Analyse wies jedoch, besonders vom Molgewicht her, auf eine wesentlich andere, in dieser Zusammensetzung völlig überraschende Verbindung hin. (Gef.: C, 41.41, 41.60; H, 10.06, 10.38; N, 8.49, 8.58; Si, 39.76, 40.05; Mol.-Gew. ebulliosk. in Äther, 478; kryosk. in Benzol, 493. $C_{24}H_{72}N_4Si_9$ (II) ber.: C, 43.10; H, 10.78; N, 8.39; Si, 37.73%; Mol.-Gew., 670. $C_{17}H_{49}N_3Si_7$ (V) ber.: C, 41.49; H, 10.03; N, 8.54; Si, 39.94%; Mol.-Gew., 492.)

Die von der Elementaranalyse her nicht genau festlegbare Zahl der Wasserstoffatome—die Analysenwerte waren mit Bruttoformeln $C_{17}H_{47}N_3Si_7$ bis $C_{17}H_{51}N_3Si_7$ vereinbar—konnte über das Massenspektrum (Fig. 4) als 49 erkannt und damit die Summenformel von (V) als $C_{17}H_{49}N_3Si_7$ festgelegt werden.

Das IR-Spektrum (Fig. 6) war sehr bandenreich und wies auf einen verwickelten Molekülaufbau hin. Es fand sich die für ein Cyclodisilazan-System charakteristische Bande bei 1010 cm^{-1} . SiH-, NH- wie auch CN-Banden liessen sich ausschliessen.

War für das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (II) ein einziges Signal im Bereich τ 9.7–9.9 ppm zu erwarten, so fanden sich für (V) (Fig. 5) nicht weniger als 6 Signale wechselnder Intensität in diesem für die H–C–Si-Gruppierung charakteristischen Bereich.

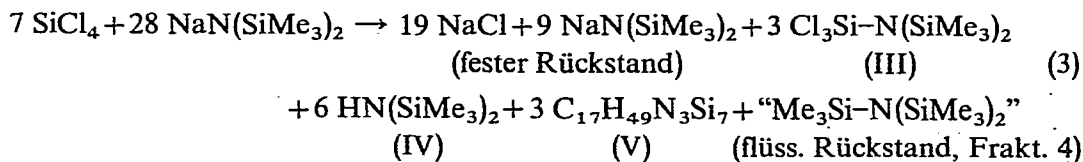
Auch Si–Si-Bindungen schieden in (V) aus, da mit NaOH kein Wasserstoff entwickelt wurde. Aus dem Valenzausgleich über die Oxydationszahlen der am Molekülaufbau beteiligten Atome

$$3 \times N^{3-} = -9; \quad 17 \times C^{4-} = -68; \quad 7 \times Si^{4+} = +28; \quad 49 \times H^+ = +49$$

liess sich im Verein mit den vorherigen Aussagen schliessen, dass nur H–C–Si-, C–Si–C-, Si–C–Si-, Si–N–Si-, N–Si–N- und N–Si–C-Bindungseinheiten, sehr wahrscheinlich in Form eines Bicyclus, in Substanz (V) vorliegen konnten.

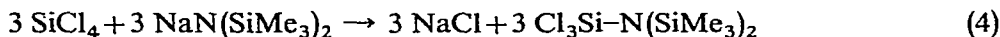
3. Die Stoffbilanz der Umsetzung von $SiCl_4$ mit $NaN(SiMe_3)_2$

Weitere Erkenntnisse über (V) ergaben sich aus der quantitativen Verfolgung der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid. Diese war weitgehend entsprechend der Gl. (3) abgelaufen (vgl. Kapitel 1):

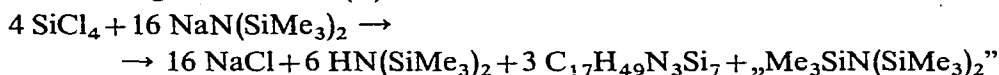


Für den in geringer Menge entstandenen flüssigen Rückstand verbleibt als stöchiometrischer Rest nach Gl. (3) eine dem Tris(trimethylsilyl)amin äquivalente Zusammensetzung. Den Eigenschaften nach muss es sich eher um Polymere mit ähnlichen Bauelementen handeln.

Eine Bilanz der nach Gl. (3) umgesetzten Atome ergibt, dass je nahezu die Hälfte (= 3) der Si-Atome des eingesetzten $SiCl_4$ in die Verbindungen (III) und (V), der Rest (= 1) in den flüssigen Rückstand übergeht. Klammert man aus Gl. (3) die Teilreaktion (4)



sowie das unumgesetzte Natrium-bis(trimethylsilyl)amid aus, so ergibt sich als eigentliche Bildungsreaktion für (V)



In (V) müssen 6 von den 7 Si-Atomen eines Moleküls aus 3 $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Molekülen stammen. Dabei ist eine der 18 Methylgruppen verloren gegangen. Diese findet sich bilanzmässig im flüssigen Rückstand wieder. Weiterhin fehlen den 17 zu erwartenden Methylgruppen in (V) 2 H-Atome ($\text{C}_{17}\text{H}_{49}\dots$ statt $\text{C}_{17}\text{H}_{51}\dots$). Diese müssen in das Hexamethyldisilazan (IV) übergewechselt sein, das in genau doppelt molarer Menge wie (V) anfällt. In (V) liegen demnach 15 CH_3 -Gruppen und 2 CH_2 -Gruppen oder 16 CH_3 -Gruppen und 1 CH-Gruppe vor.

Alle diese Erkenntnisse liessen eine eindeutige Strukturzuordnung für (V) nicht zu. Wir waren daher gezwungen, (V) mit geeigneten Reagentien chemisch abzubauen, um aus erhaltenen Produkten Rückschlüsse auf die ursprüngliche Struktur von (V) ziehen zu können.

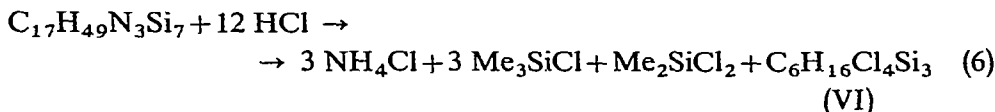
4. Die Spaltung von (V) mit Chlorwasserstoff

SiN -Bindungen werden relativ leicht durch Chlorwasserstoff gespalten. Wir lösten daher 2 g (V) in 10 ml Äther und leiteten 6 Stdn. unter Rühren trockenes HCl -Gas ein, wobei ein mit Methanol-Trockeneis beschickter Rückflusskühler das Entweichen leichtflüchtiger Reaktionsprodukte verhindern sollte. Die Lösung erwärmte sich anfangs bis zum Sieden; ein Niederschlag von NH_4Cl begann auszufallen. Das nach Entfernen des NH_4Cl und des Lösungsmittels verbliebene Reaktionsprodukt bestand nach Trennung im Gaschromatographen (Wilkins Aerograph Autoprep 700; Chromosorb 30% SE 30 45/60; Trägergas H_2) aus 4 Substanzen. Die beiden das Gerät in kurzer Zeit bei 90° durchlaufenden Verbindungen erwiesen sich als Trimethylchlorsilan und Dimethyldichlorsilan. Die dritte und vierte Substanz wurden erst bei 300° Säulentemperatur am Detektor angezeigt. Die letzte war noch stickstoffhaltig. Sie nahm zwar bei verlängertem HCl -Einleiten in ihrer Menge ab, konnte jedoch auch dann nicht vollständig abgebaut werden. Eine vollständige Trennung von der hydrolyseempfindlichen dritten Substanz gelang ebenfalls nicht. Beide Substanzen mussten ihren NMR-Spektren nach relativ kompliziert aufgebaut sein.

Eine HCl -Spaltung in Tetrachlorkohlenstoff verlief noch unvollkommener. Quantitativ gelang die Spaltung von (V) mit HCl ohne Lösungsmittel bei hohem Druck. 22.4 Liter trockener Chlorwasserstoff wurden in einem äusserlich mit flüss. N_2 gekühlten 200 ml-Edelstahl-Autoklaven mit Teflondichtungen auf 13.7 g (V) kondensiert. Nach 12-stdg. Stehen bei 20° hatte sich eine halb feste, homogene weisse Masse gebildet. Die flüssigen Bestandteile wurden mit Äther ausgezogen. Zurück blieben 3.9 g (ber. 4.4 g) weitgehend reines Ammoniumchlorid. Destillation des ätherischen Auszuges über eine Drehbandkolonne mit 17 theoretischen Böden ergab 13.0 g [ber. 12.7 g; vgl. Gl. (6)] einer Fraktion von $50\text{--}55^\circ$. Das IR-Gasspektrum im Bereich $400\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ liess sie als Gemisch von Trimethylchlorsilan (A) mit Dimethyldichlorsilan (B) erkennen (In Klammern Literaturwerte⁸: 486 (PQR) $\nu(\text{SiCl})$ (487 ; A); $551 \nu_{\text{as}}(\text{SiCl}_2)$ (553 ; B); 639 (PQR) $\nu_s(\text{SiC}_3)$ (640 ; A); $700 \nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$ (700 ; A); 772 cm^{-1} $\rho(\text{SiMe}_3)$ (767 ; A).

Eine gaschromatographische Trennung führte zu einem Verhältnis $\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{Me}_3\text{SiCl} = 1/2.5$ bis 3.

Es verblieb eine einzige weitere Fraktion. Ihre Menge (7.2 g; ber. 8.8 g) und Zusammensetzung (VI) war identisch mit einer quantitativ nach Reaktion (6) erfolgten HCl-Spaltung von (V):



5. Die Konstitutionsaufklärung des hochsiedenden HCl-Spaltprodukts von (V) und seines hydrierten Derivates

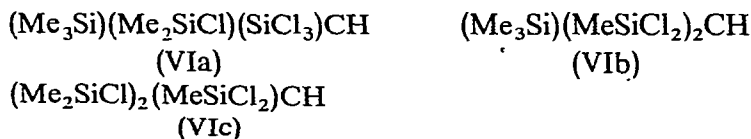
Die nach dem Abtrennen der beiden Methylchlorsilane verbleibende hochsiedende, ölige Fraktion ging in einer Mikrodestillationsapparatur einheitlich bei $109^\circ/5$ mm über und erstarrte in der Vorlage zu eisblumenartigen Kristallen vom Schmp. 30° . Diese Verbindung (VI) ist sehr hydrolyseempfindlich; sie reagiert lebhaft mit Wasser und Methanol. In Petroläther löst sie sich gut.

Die Elementaranalyse bestätigte die in Gl. (6) vorgeschlagene Zusammensetzung. (Gef.: C, 22.78; H, 5.23; Cl, 44.44; Si, 26.80; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 315; in Cyclohexan, 327. $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{Si}_3$ ber.: C, 22.92; H, 5.10; Cl, 45.23; Si, 26.75%; Mol.-Gew., 314.)

Auch die Molrefraktionen nach Lorentz-Lorenz (MR_L) und nach Eisenlohr (MR_E) stimmten, obwohl Brechungsindex und Dichte an unterkühlten Schmelzen von (VI) gewonnen wurden, gut mit dieser Bruttozusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{Si}_3$ unter Voraussetzung von SiCl-, CH- und SiC-Bindungen überein: n_D^{20} 1.483; d_4^{20} 1.169; MR_L 76.1 (ber. 75.57); MR_E 464 (ber. 459.33).

Das Protonenresonanzspektrum (Fig. 1; 30%ige Lsg. in CCl_4 ; innerer Standard TMS) engte die Konstitutionsmöglichkeiten für (VI) weiter ein. Es fanden sich nur im Bereich der H-C-Si-Gruppierungen 3 Signale mit den in Klammern angeführten relativen Intensitäten: τ 9.667(9); 9.350(6); 9.281(1). Die ersten beiden wiesen die für die Kopplung $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-^1\text{H})$ charakteristischen Satellitensignale bei ca. 7 Hz auf, die für das dritte aus Intensitätsgründen nicht beobachtet werden konnten.

An Hand der bei τ 9.281 vorliegenden CH-Gruppe liessen sich für (VI) nur 3 sinnvolle Konstitutionsformeln aufstellen, von denen jedoch (VIc) rasch ausschied, da hier das Protonenverhältnis 12/3/1 und nicht wie beobachtet 9/6/1 vorlag.



Anfangs neigten wir dazu, Formel (VIb) ihrer grösseren Symmetrie wegen den Vorzug zu geben. Aus ihr leitete sich für (V) ein bicyclisches System ab, bei dem über die diagonalen Ecken eines Cyclodisilazan-Vierringes eine SiNSi-Brücke gespannt war. Eine solche Konstitution war aber mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse von (V) nicht in Einklang zu bringen⁹. Um zwischen (VIa) und (VIb) unterscheiden zu können—IR-Spektren führten leider nicht zum Ziele—wurden daher gemäss Gl.

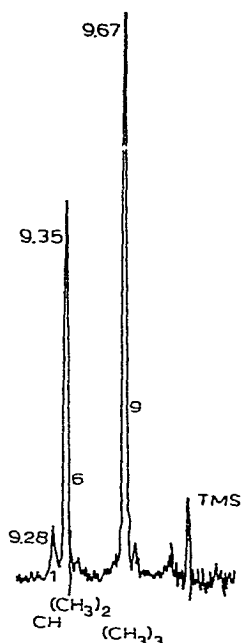
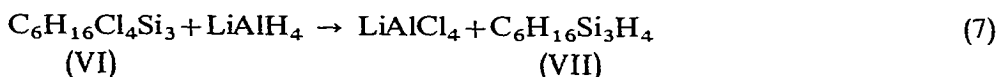


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektrum des (Trimethylsilyl)(dimethylchlorosilyl)(trichlorosilyl)methans (VI).

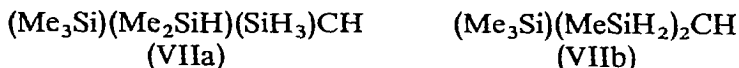
(7) die Cl- gegen $\dot{\text{H}}$ -Atome ausgetauscht :



Zu einer Lösung von 1 g (0.026 Mol) LiAlH_4 in 10 ml Äther tropften langsam 5 g (0.016 Mol) $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{Si}_3$ (VI) in 10 ml Äther. Die exotherm einsetzende Reaktion wurde durch 3-stdg. Erhitzen unter Rückfluss weitergeführt. Nach Filtration von den Rückständen destillierten bei $160^\circ/760$ mm 2.1 g (78 %) einer farblosen Flüssigkeit mit n_D^{20} 1.4421 und d_4^{20} 0.79 über, deren Zusammensetzung (VII) entsprach. [Gef.: C, 39.73; H, 11.92; H (hydridisch an Si), 2.23. $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Si}_3\text{H}_4$ ber.: C, 40.09; H, 11.37; H (hydridisch an Si), 2.27%.] MR_L 59.0 (ber. 59.81); MR_E 254 (ber. 250.6).

(VII) löst sich gut in Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Mit Wasser und Methanol wird stürmisch Wasserstoff entwickelt. Auch an feuchter Atmosphäre zersetzt sich (VII) unter H_2 -Entwicklung zu weissen, polymeren Produkten.

Das Protonenresonanzspektrum (Fig. 2; 30%ige Lsg. in CCl_4) gestattete die eindeutige Zuordnung zur Konstitution (VIIa)



Die beiden Signale der an Si gebundenen H-Atome stehen im Intensitätsverhältnis 1/3. Das für die H_3Si -Gruppe charakteristische Signal bei τ 6.30 ist durch Kopplung mit dem H-Atom der CH-Gruppe zu einem Dublett aufgespalten (J 4 Hz). Das Multipllett bei τ 5.85 erweist sich bei hoher Auflösung als Dublett eines Septetts: hier koppelt das H-Atom der $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe mit den 6 H-Atomen der benachbarten CH_3 -Gruppen wie mit dem H-Atom der CH-Gruppe.

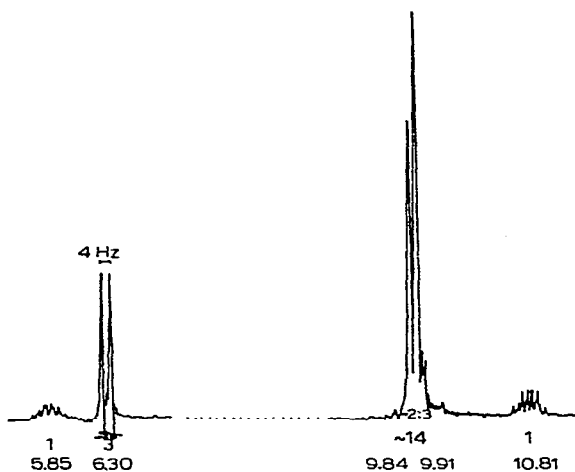
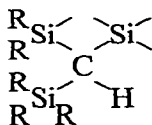


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektrum des (Trimethylsilyl)(dimethylsilyl)silylmethans (VII).

Im Bereich der an C gebundenen H-Atome finden sich 3 Signale im Intensitätsverhältnis 6/9/1: bei τ 9.84 für die $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ -Gruppe, bei τ 9.91 für die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe und für τ 10.81 für die CH-Gruppe. Das letztere Signal zeigt die Struktur des Dubletts eines Quartetts infolge Kopplung des an C gebundenen H-Atoms mit den an Si gebundenen H-Atomen der H_3Si - und der $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe.

Es mag überraschen, dass die Lage des Si_3CH -Protons so stark wechselt: τ 9.281 in (VI), 9.762 in (V) und 10.81 in (VII). Offensichtlich liegt eine starke Abhängigkeit von der Nachbargruppenanisotropie vor. Bei sonst gleichen Struktureinheiten



sind in (VI) die freien Si-Valenzen durch Cl, in (V) durch N und in (VII) durch H abgeunden.

Die Konstitution von (VII) ist damit endgültig als die des (Trimethylsilyl)(dimethylsilyl)silylmethans (VIIa), die des primären HCl-Spaltprodukts von (V) als (Trimethylsilyl)(dimethylchlorsilyl)(trichlorsilyl)methan (VIa) bestimmt.

6. Die Aufklärung der Konstitution von (V) als 1,3,5,7-Tetrakis(trimethylsilyl)-2,2,6,6-tetramethyl-2,4,6-trisila-1,3,5-triaza-spiro[3.3]heptan

Aus den HCl-Spaltprodukten von (V) gemäss Gl. (6) lässt sich für (V) nur eine einzige Konstitutionsformel aufbauen (Fig. 3); die des aus zwei Vierringen über ein Si-Atom verknüpften Spiro-Systems mit dem Namen wie in der Kapitelüberschrift. Nicht nur dieses System war bisher völlig unbekannt; auch der in ihm enthaltene 1,3-Disila-2-azacyclobutan-Ring ist bisher in keinem Beispiel bekannt geworden.

Die Röntgenstrukturanalyse durch Mootz⁹ bestätigte vollkommen die chemisch ermittelte Konstitution. Danach kristallisiert die Spiro-Verbindung (V) in der Raumgruppe $Fddd$. Beide Vierringebenen stehen senkrecht aufeinander. Im Kristallverband unterscheidet das Gitter nicht zwischen den 3 N-Atomen und dem C-Atom

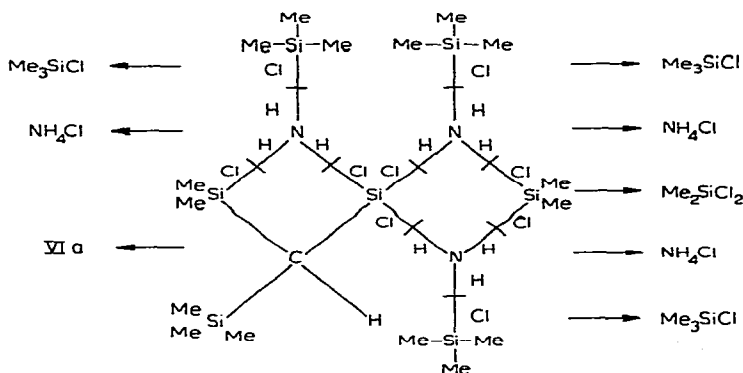


Fig. 3. Rekombination der Struktur von Substanz (V) aus ihren HCl-Spaltprodukten.

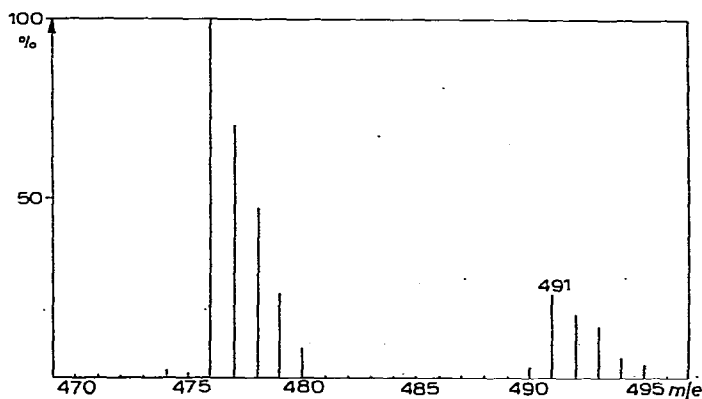


Fig. 4. Auszug aus dem Massenspektrum der Substanz (V).

des Spiro-Verbandes: auf jedem der dafür bestimmten Plätze liegen zu 75% N- und zu 25% C-Atome.

Im Massenspektrum (Fig. 4) tritt das Molekülion mit relativ hoher Intensität bei m/e 491 auf. Auf Grund der Anwesenheit von 0.016% ²H, 1.1% ¹³C, 0.4% ¹⁵N, 4.7% ²⁹Si und 3.0% ³⁰Si erwartet man für C₁₇H₄₉N₃Si₇ ein Isotopenmuster, das mit dem abgebildeten gut übereinstimmt. Der Peak geringerer Intensität bei m/e 490 dürfte auf $m-1$ zurückgehen. Obwohl Methylsilyl-Gruppen bevorzugt CH₃ verlieren und hiermit im Einklang der ($m-15$)-Peak im Massenspektrum von (V) dominiert, ist die Abspaltung eines H-Atoms aus der charakteristischen Si₃CH-Gruppe in (V) nahe liegend.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (V) lässt sich gut in die angegebene Konstitution des Spirosystems übertragen (Fig. 5). Die vier eng beieinander liegenden Signale bei τ 9.927, 9.910, 9.887 und 9.870 können den 4 Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden, wobei die Intensität der beiden ersteren etwas gegeneinander verschoben erscheint. Bei τ 9.762 findet sich das CH-Proton. Das stärkste Signal bei τ 9.712 verbleibt für die beiden (CH₃)₂Si-Gruppen. Die hierfür erwarteten zwei Signale fallen offensichtlich zusammen.

Während das IR-Spektrum von (V) zu Beginn der Untersuchungen nur die Abwesenheit bestimmter Gruppierungen nachweisen konnte, vervollständigt es nun

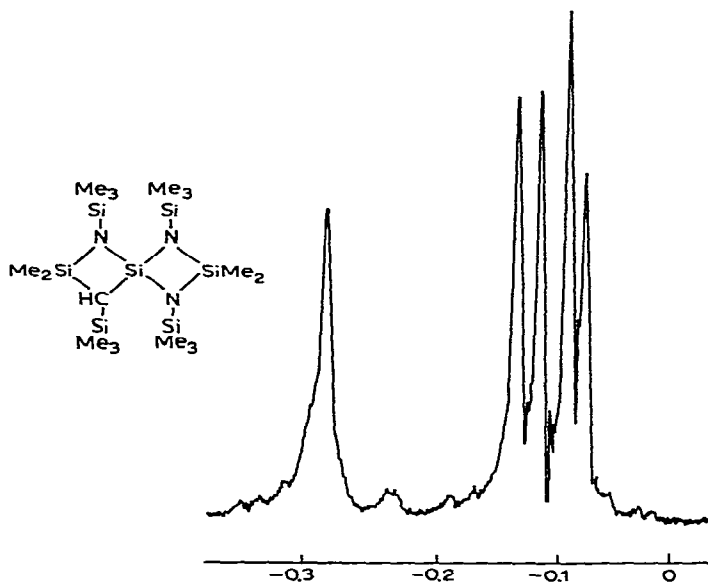


Fig. 5. ^1H -NMR-Spektrum der Substanz (V).

die Strukturbeweise für das Trisilatriazaspiro[3.3]heptan-Derivat. Die beiden zueinander senkrechten Vierringsysteme sollten verdoppelt die bekannten Skelettschwingungen der Cyclodisilazane¹⁰ bei 1020–1050 (ω_1), 870–900 (ω_2) und 400–450 cm^{-1} (ω_6) sowie die inneren Schwingungen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ - und $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen besitzen¹¹. Tatsächlich lassen sich diesem Konzept nahezu alle beobachteten IR-Banden zuordnen (Fig. 6; Tabelle 1). Die für Bis(silyl)cyclodisilazane diagnostischen IR-Banden

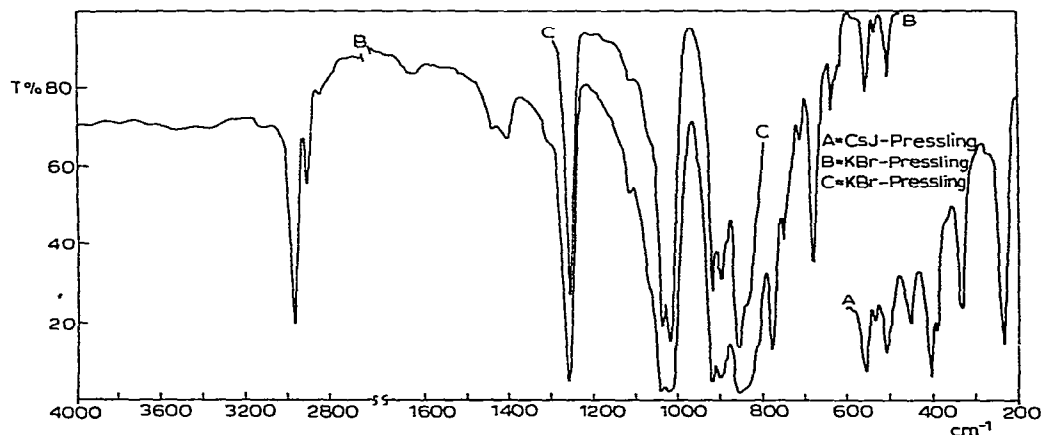


Fig. 6. IR-Spektrum der Substanz (V).

ω_1 und ω_2 sind wegen der verschiedenen, aber masseähnlichen Ringbausteine in den beiden Vierringen des Spirosystems deutlich aufgespalten. Die Si_3CH -Gruppe macht sich nur in einer schwachen IR-Bande bei 1120 cm^{-1} bemerkbar. Hierbei handelt es sich um die Si_3CH -Deformationsschwingung, die in Cl_3CH bei 1121 cm^{-1} liegt.

TABELLE 1

IR-SPEKTRUM^a UND WAHRSCHEINLICHE ZUORDNUNG VON (V)

245 vs	$\delta_{as}(\text{SiC}_3)$	630 (sh)	$v_s(\text{SiC}_3)$	898 s	ω_2
335 m	$\delta_s(\text{SiC}_3)$	641 w		920 s	
392 m	ω_6	684 s	$v_s(\text{SiC}_2)$	1010 vs	ω_1
407 vs		718 w	$v_{as}(\text{SiC}_3)$	1038 vs	
452 m	ω_4	752 m	$\rho_s[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$	1120 vw	$\delta(\text{Si}_3\text{CH})$
506 s		780 s	$v_{as}(\text{SiC}_2)$	1260 vs	$\delta_s(\text{CH}_3)$
534 vw	$v(\text{Si-CH})$	837 (sh)	$\rho_{as}(\text{CH}_3)$	1420 w	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
556 s		858 vs		2910 m	$v_s(\text{CH}_3)$
				2965 s	$v_{as}(\text{CH}_3)$

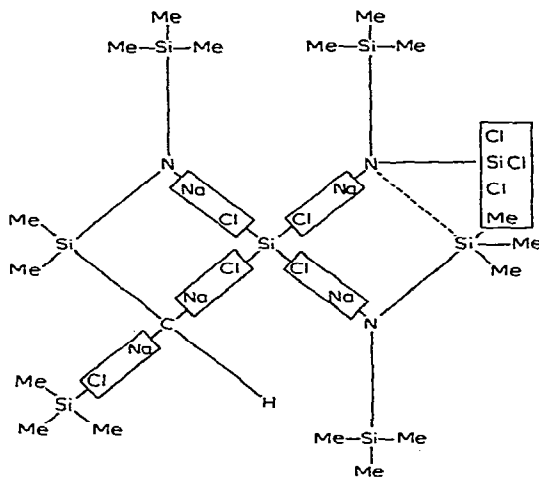
^a In cm^{-1} .

Fig. 7. Vermutlicher Bildungsweg für Substanz (V).

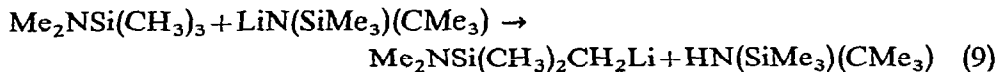
7. Der vermutliche Weg der Bildung von (V)

So ungewöhnlich die Substanz (V) in ihrer Konstitution als Reaktionsprodukt aus SiCl_4 und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ erscheinen mag: ihr Bildungsweg setzt nur einige in der SiN-Chemie weniger geläufige Umsetzungen voraus (a-c); die Mehrzahl der Reaktionsschritte gemäss Fig. 7 ist leicht überschaubar. Über ihre Reihenfolge kann nichts ausgesagt werden, doch mögen sie bevorzugt von links nach rechts in Fig. 7 ablaufen.

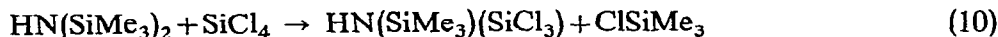
a. Die Metallierung von SiCH_3 -Einheiten—in Fig. 7 gemäss Gl. (8)—deutet



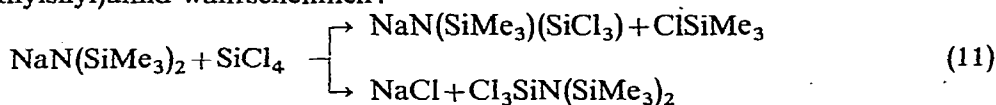
zwanglos und stöchiometrisch das Auftreten von Hexamethyldisilazan in der Gesamtreaktion (3) (vgl. Kapitel 3). Analoge Metallierungen sind bereits von Bush *et al.*¹² bei wesentlich niedrigeren Temperaturen beobachtet worden:



b. Umsilylierungen, die bei Hexamethyldisilazan mit hoher Ausbeute ablaufen¹³, sind als Konkurrenzreaktion zur NaCl -Bildung auch beim Natriumbis-



(trimethylsilyl)amid wahrscheinlich:



Sie liefern gleich zwei der in Fig. 7 benötigten Zwischenprodukte und deuten in Verbindung mit Gl. (8) zwanglos den Übergang von den C_3SiN und SiCl_4 -Baueinheiten der Reaktionspartner in eine SiC_4 -Baueinheit im Reaktionsprodukt (V).

c. Am ungeläufigsten erscheint der Ringschluss zum zweiten Vierring gemäss Teilreaktion (12):



doch ist die Ausbildung von Cyclodisilazanen bei hohen Temperaturen allgemein begünstigt. Das MeSiCl_3 wird offensichtlich von überschüssigem $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ abgefangen und verschwindet in unkontrollierbarer Weise im flüssigen Rückstand der Reaktion (3).

Mögen somit die einzelnen Reaktionsschritte zur Bildung von (V) deutbar sein: dass sie in dieser Weise und dass sie so weitgehend ausschliesslich im Hinblick auf die hohen Ausbeuten an (V) ablaufen, bleibt nach wie vor erstaunlich.

DANK

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Fritz, Karlsruhe, für die Hilfe bei den gaschromatographischen Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. H. Budzikiewicz, Braunschweig, für Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums, Herrn Prof. Dr. H. Jonas, Leverkusen, für die Überlassung von Methylchlorsilanen, und dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die persönliche Förderung von J.H. und H.B. sowie die Unterstützung mit Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 U. WANNAGAT UND M. SCHULZE, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5 (1969) 789.
- 2 J. PUMP, E. G. ROCHOW UND U. WANNAGAT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 374.
- 3 U. WANNAGAT UND H. J. WISMAR, (in Vorbereitung); H. J. WISMAR, *Diplomarbeit* Techn. Univ. Braunschweig, 1969.
- 4 G. M. SHELDRIK UND W. S. SHELDRIK, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2279.
- 5 H. BÜRGER, *Diplomarbeit*, Techn. Hochschule Aachen, 1961.
- 6 R. O. SAUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1707.
- 7 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRÜM, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 337.
- 8 A. L. SMITH, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1997.
- 9 D. MOOTZ UND J. FAYOS (in Vorbereitung).
- 10 H. BÜRGER, E. BOGUSCH UND P. GEYMAYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 124.
- 11 H. BÜRGER, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 425.
- 12 R. P. BUSH, N. C. LLOYD UND C. A. PEARCE, *Chem. Commun.*, (1967) 1270.
- 13 H. GROSSE-RUYKEN UND K. SCHAARSMIDT, *Chem. Techn. (Leipzig)*, 11 (1959) 451.
- 14 J. HERZIG, *Dissertation*, Techn. Univ. Braunschweig, 1969.