

Über die gezielte Spaltung von Cyclosilazanen mit Alkoholen und mit Chlorwasserstoff

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
41. Mitt.¹

Von

U. Wannagat*, E. Bogusch und P. Geymayer²

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Graz

(Eingegangen am 31. März 1964)

Durch solvolytische Spaltung von Cyclotrisilazanen und Cyclotetrasilazanen mit stöchiometrischen Mengen an Alkoholen sowie an Chlorwasserstoff in Benzol gelingt es, in Ausbeuten von 40—70% 1,3-Diorganoxydisilazane $(R'O)R_2Si-NH-SiR_2(OR')$ und 1,3-Dichlordisilazane $ClR_2Si-NH-SiR_2Cl$ darzustellen. Die letzteren sind außerordentlich reaktionsfähig und ideale Ausgangskomponenten zum Einbau von SiNSi-Bausteinen in anorganische und organische Verbindungen.

1. Einführung

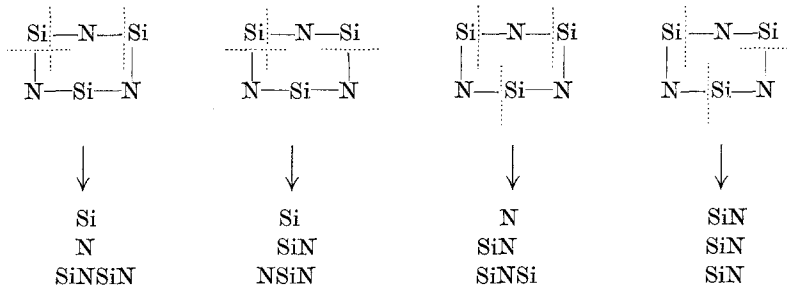
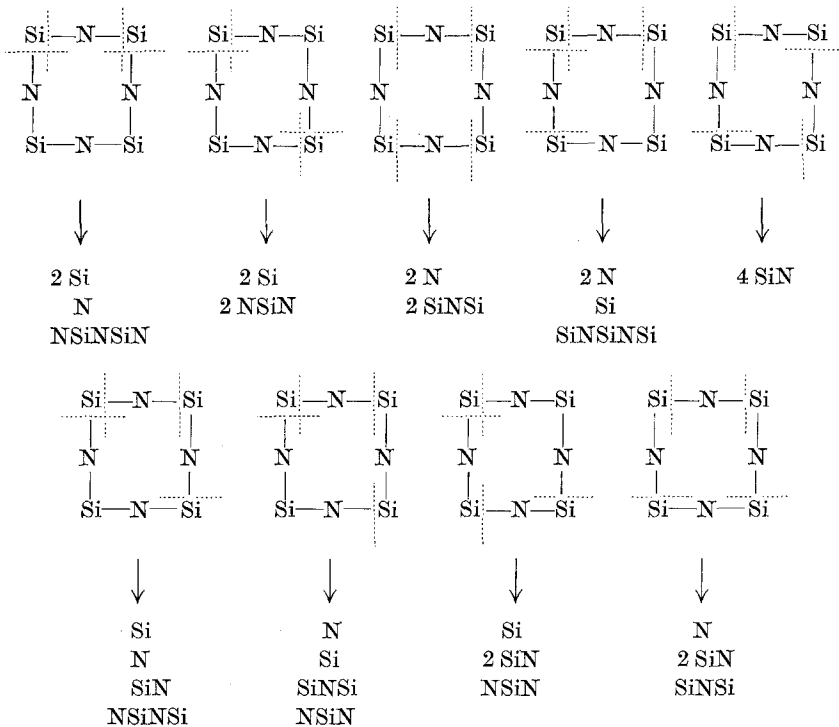
Die Ammonolyse von Dichlordialkylsilanen R_2SiCl_2 führt in rascher und stark exothermer Reaktion über verschiedene nicht faßbare Zwischenstufen hinweg zu Cyclosilazanen; die Bildung von Polysilazanen ist dabei völlig in den Hintergrund gedrängt. Die einzelnen Reaktionsschritte auf dem Weg zu den SiN-Ringen lassen sich vielfach auslegen, experimentell

* Herrn Prof. Dr. E. Hayek zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ 40. Mitt.: U. Wannagat, K. Behmel und H. Bürger, Chem. Ber. (im Druck).

² Auszüge aus der Dissertation P. Geymayer und der Diplomarbeit E. Bogusch, T. H. Graz, 1963.

Tabelle 1. Spaltungsmöglichkeiten für Cyclosilazane mit Alkoholen*

Hexamethylcyclotrisilazan/3 ROH*Oktamethylcyclotetrasilazan/4 ROH*

* Bedeutung der Symbole:

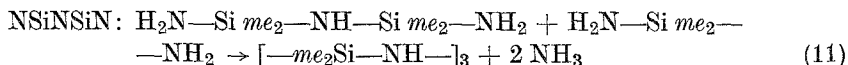
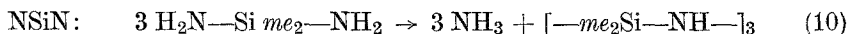
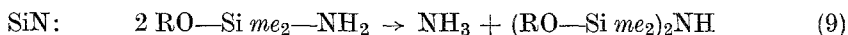
Si = RO—Si_{me2}—ORNSiN = H—NH—Si_{me2}—NH—H

N = H—NH—H

SiNSi = RO—Si_{me2}—NH—Si_{me2}—ORSiN = RO—Si_{me2}—NH—HSiNSiN = RO—Si_{me2}—NH—Si_{me2}—NH—H

Eine Abschätzung über die Möglichkeiten der Trennung von Si—N-Bindungen innerhalb eines Cyclotrisilazans oder Cyclotetrasilazans durch 3 bzw. 4 Mole Alkohol (vgl. Tab. 1) führte allerdings zu der Erkenntnis, daß dabei lediglich 17 bzw. 22% der eingesetzten me_2Si -Einheiten der Cyclosilazane nach einer solchen Spaltung als Disilazan-Einheiten $SiNSi$ vorliegen würden — vorausgesetzt, daß alle Kombinationsmöglichkeiten gleiches Gewicht haben würden, vorausgesetzt auch, daß eine einmal eingeleitete Spaltung des Ringes nicht gezielt von den beiden Enden der primär entstandenen Ketten weiterlaufen würde.

Nun sind von den Bruchstücken der Spaltung die Einheiten Si, N, $SiNSi$ und $SiNSiNSi$ als stabil anzusehen, bei SiN , $NSiN$, $NSiNSi$ und $NSiNSiN$ Sekundärreaktionen zu erwarten:



Diese führen einmal zu den Ausgangsringen zurück, zum andern zu den gesuchten 1,3-Bis-[alkoxy]-disilazanen. Unter diesen Aspekten werden die Chancen für die Darstellung von Disilazanen aus Cyclosilazanen erheblich größer, so sollten sich im System $[-me_2Si-NH-]_3/3 ROH$ 64%, im System $[-me_2Si-NH-]_4/4 ROH$ 57% der eingesetzten me_2Si -Einheiten in Disilazan-Spaltstücken wiederfinden. Die Experimente zeigten dann, daß auf diesen Wegen tatsächlich Alkoxydisilazane in befriedigenden Ausbeuten zu erhalten sind.

Für die Spaltungen mit Chlorwasserstoff werden die Ausgangsbetrachtungen noch komplizierter. Hier treten die NH_3 -Spaltstücke als Konkurrenten für das HCl auf, ja, sie müssen sogar mit überschüssigem HCl abgefangen werden, um nicht rückläufig auf gebildete Chlordisilazane einwirken zu können. Besondere Überlegungen schienen hier müßig, das Experiment selbst sollte eine schnellere Entscheidung bringen. Es fiel ebenfalls positiv aus, die zuvor nicht bekannten 1,3-Dichlordisilazane VI und VII konnten praktisch rein und in beträchtlichen Mengen dargestellt werden.

3. Darstellung und Eigenschaften der 1,3-Diorganyloxy- und 1,3-Dichlor-disilazane

Cyclosilazane sind Wasser und selbst Alkoholen gegenüber weitaus weniger empfindlich als allgemein angenommen. So kann man das bei der Darstellung nach Rkk. (1—5) anfallende NH_4Cl unbedenklich durch Zugabe von Wasser lösen und die Schicht des organischen Lösungsmittels mit dem Cyclosilazan davon abtrennen. Das Lösungsmittel hat beim

Einleiten des NH_3 über den Reaktionsverbrauch hinaus hiervon genügend gelöst, um einen schwach alkalischen pH -Wert des Wassers beim Herauslösen des NH_4Cl zu gewährleisten. Die Ausbeuten an Cyclosilazanen können so bei wesentlicher Vereinfachung der Handhabung und unterschieden geringerem Stoffaufwand auf 80—85% gesteigert werden. Sie lagen bisher nur bei 60—65%, wenn das NH_4Cl , das hartnäckig Si—N-Verbindungen jeglicher Konstitution festhält, abfiltriert und mit einem Vielfachen des eingesetzten Lösungsmittels nachgewaschen wird.

Aliphatische Alkohole spalten Cyclosilazane nur sehr langsam, erst mehrtägiges Erhitzen zum Rückfluß führt zu vollständigem Reaktionsablauf, den wir über die entwickelte NH_3 -Menge kontrollierten. Rasch reagieren dagegen „saure“ Alkohole wie $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und Phenole. Auch kann man den Reaktionsablauf der Spaltung mit aliphatischen Alkoholen außerordentlich beschleunigen, wenn man katalytische Mengen eines Ammoniumsalzes wie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zufügt. Die Spaltungen mit Chlorwasserstoff in Diäthyläther bzw. Tetrahydrofuran verlaufen rasch, aber diffizil, selbst geringfügige Änderungen in Art und Menge des Lösungsmittels, der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit führen zu stark abweichenden Ergebnissen in der Ausbeuteverteilung der Reaktionsprodukte. Es wird noch einiger Kleinarbeit bedürfen, um die optimalen Bedingungen herauszuschälen.

Von den zahlreichen zu erwartenden Reaktionsprodukten aus der Spaltung konnten wir im wesentlichen die erwarteten Disilazane, daneben auch die Diorganoxysilane $(\text{R}'\text{O})_2\text{SiR}_2$, in einem Fall auch ein Trisilazan (XIV) isolieren. Die physikalischen Daten dieser Verbindungen sind in Tab. 2 niedergelegt. In ihren chemischen Eigenschaften schließen sich die 1,3-Diorganoxydisilazane den 1,1,1,3,3,3-Hexaorganoxydisilazanen⁸ an. Sie lassen sich u. a. mit NaNH_2 metallieren und anschließend in Tris-(silyl)-amine überführen.

Das 1,3-Dichlortetramethyldisilazan (VI) wurde zuerst von *Kriegsmann* und *Engelhardt*⁹ beschrieben. Die Autoren erhielten auf einem vielstufigen Weg wenige Tropfen einer trüben Flüssigkeit, die sie mit Vorbehalt als VI ansprachen, zumal keine Analyse durchgeführt werden konnte. Da aber Siedepunkt wie IR-Spektrum von unseren Meßwerten abweichen, müssen wir annehmen, daß darin eine andere Verbindung vorgelegen hat.

1,3-Dichlortetramethyldisilazan ist außergewöhnlich hydrolyseempfindlich und trübt sich schon bei den geringsten Feuchtigkeitseinbrüchen. Aus diesem Grunde konnten Brechungsindex und Dichte bisher nicht vermessen werden, selbst die Analysen führten zu größeren

⁸ H. Bürger und U. Wannagat, Z. anorg. allgem. Chem. **319**, 244 (1963).

⁹ H. Kriegsmann und G. Engelhardt, Z. anorg. allgem. Chem. **310**, 100, 320 (1961).

Fehlerbreiten als üblich. Infolge der Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung haben wir hiermit aber einen wertvollen Baustein in der Hand, um eine Vielzahl von ketten- und ringförmigen, organischen wie anorganischen Derivaten mit SiNSi-Einheiten aufzubauen. Wir werden hierüber fortlaufend berichten.

1,3-Dichlortetraphenyldisilazan (VII) ist, wie alle Phenylchorsilane, weit weniger feuchtigkeitsempfindlich als sein Methylanalogon; es kri-

Tabelle 2. Physikalische Daten der dargestellten Verbindungen I bis VII und XI bis XIV

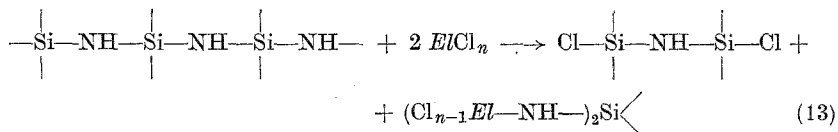
Lfd. Nr.	Formel	Siedepunkt		n_D^{20}	D_4^{20}	MR _D (cm ³)	
		°C	Torr			gef.	ber.
I	[<i>me</i> ₂ (<i>et</i> O)Si] ₂ NH	70	11	1,4142	0,894	61,92	62,19
II	[<i>me</i> ₂ (<i>i</i> <i>pr</i> O)Si] ₂ NH	81	11	1,4128	0,8669	71,73	71,61
III	[<i>me</i> ₂ (CF ₃ CH ₂ O)Si] ₂ NH	74—75	11	1,3646	1,1822		
IV	[<i>me</i> ₂ (<i>ph</i> O)Si] ₂ NH	119	1	1,5210	1,0448		
V	[<i>me</i> ₂ (2-NO ₂ -C ₆ H ₄ -O)Si] ₂ NH	192—194	1	1,5446	1,2166		
VI	[<i>me</i> ₂ (Cl)Si] ₂ NH	65—67	11				
VII	[<i>ph</i> ₂ (Cl)Si] ₂ NH			Schmp.			
X	ClSi(<i>me</i>) ₂ NHAlCl ₂ (<i>Oct</i> ₂)	94—95	1	125—126°			
XI	<i>me</i> ₂ Si(<i>O</i> <i>i</i> <i>pr</i>) ₂	29	11	1,3871	0,8212		
XII	<i>me</i> ₂ Si(<i>O</i> <i>ph</i>) ₂	86—87	1	1,5319			
XIII	<i>me</i> ₂ Si(OC ₆ H ₄ NO ₂) ₂	168—169	1	1,5630	1,2795		
XIV	<i>me</i> ₂ Si(NH—Si <i>me</i> ₂ — <i>Oct</i>) ₂	92	11	1,4210	0,9135		

stallisiert in farblosen, derben, schön ausgebildeten Kristallen vom Schmelzpunkt 125—126°.

Da die Synthesen für 1,3-Dichlortetramethyldisilazan (VI) über die Spaltung der Cyclosilazane mit HCl anfangs unbefriedigend verliefen, suchten wir nach einem anderen Weg für dessen Herstellung. Disilazanbindungen werden durch Nichtmetallhalogenide allgemein gelöst:



Eine Polysilazananordnung wie in den Cyclosilazanen sollte bei gezielter Reaktionsführung analog die erhofften 1,3-Dichlordisilazane ergeben:



Als Elementhalogenid wählten wir hierfür Al₂Cl₆, das bereits von *Schmidbaur* und *Schmidt*¹⁰ erfolgreich zur Disilazan-Spaltung herangezogen wurde. Die Spaltung des Hexamethylcyclotrisilazans verlief nun eben-

¹⁰ *H. Schmidbaur* und *M. Schmidt*, *Angew. Chem.* **74**, 327 (1962).

erhitzt. Ein N_2 -Strom führte das entwickelte NH_3 in eine Vorlage mit verd. Schwefelsäure. Nach 120 Stdn. hatten sich erst 72% der erwarteten NH_3 -Menge gebildet. Die Trennung des gebildeten Diäthoxytetramethyldisilazans I (Mol.-Gew. 221) von noch nicht umgesetztem Hexamethylcyclotrisilazan (Mol.-Gew. 219) gelang nicht, da beide Substanzen praktisch den gleichen Siedepunkt besitzen.

Fügt man aber bei einem analog durchgeführten Ansatz eine Spatelspitze $(NH_4)_2SO_4$ hinzu, so entwickelt sich bereits innerhalb 8 Stdn. die theoretische Menge an NH_3 . Durch fraktionierte Destillation fallen 17 g (26%) I (Sdp.₁₁ = 70°), daneben 16 g (28%) des 1,5-Diäthoxy-hexamethyltrisilazans XIV (Sdp.₁₁ = 92°) an.

1,3-Diisopropoxy-tetramethyldisilazan (II)

Zu 58,6 g (0,2 Mol) $[-me_2Si-NH-]_4$, in 50 ml Benzol gelöst, wurden 0,5 g (0,01 Mol) NH_4Cl und 48,7 g (0,8 Mol) Isopropylalkohol gegeben, und diese Mischung unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion ist, gemessen an der NH_3 -Entwicklung, nach 12 Stdn. beendet. Ohne Zusatz des Katalysators war in 9 Tagen nur ein Umsatz von 48% erzielt worden. Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation konnten 8 g Dimethyldiisopropoxysilan (XI, Sdp.₁₁ = 29°) und 74 g II (75%, Sdp.₁₁ = 80–81°) erhalten werden.

1,3-Bis-[2,2,2-trifluoräthoxy]-tetramethyldisilazan (III)

36,6 g (0,125 Mol) $[-me_2Si-NH-]_4$ und 50 g (0,5 Mol) Trifluoräthanol setzten sich in 100 ml Benzol unter Erhitzen zum Rückfluß bereits in 2 Stdn. quantitativ um, NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$ als Katalysatoren wurden nicht benötigt. Durch fraktionierte Destillation fielen 57 g (69%) III, Sdp.₁₁ = 73 bis 75°, an.

1,3-Diphenoxy-tetramethyldisilazan (IV)

44 g (0,2 Mol) $[-me_2Si-NH-]_3$ und 56,4 g (0,6 Mol) Phenol in 75 ml Benzol setzten sich durch Erhitzen unter Rückfluß ebenfalls bereits in 2 Stdn. um. Fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck ergab u. a. 25 g (17%) Dimethyldiphenoxysilan (XII, Sdp.₁ = 86–87°) und 33 g IV (35%, Sdp.₁ = 119°). Die Reinausbeuten blieben verhältnismäßig gering, da sich die einzelnen Fraktionen destillativ schwer trennen ließen.

1,3-Bis-[2-nitrophenoxy]-tetramethyldisilazan (V)

111,3 g (0,8 Mol) 2-Nitrophenol, in 50 ml Benzol gelöst, tropften zu 58,6 g (0,2 Mol) $[-me_2Si-NH-]_4$ in 50 ml Benzol. Zu Beginn der bei ca. 80° durchgeführten Reaktion fiel das orangefarbene Ammoniumsalz des 2-Nitrophenols aus, gegen Ende der nur 1 Stde. währenden Reaktion verflüssigte sich der Ansatz wieder und hatte dann eine dunkelbraune Farbe. Die Trennung des Reaktionsgemisches durch Destillation war schwierig, es konnte das Disilazan V nur in verhältnismäßig geringer Ausbeute abgefangen werden [43 g, 27%, Sdp.₁ = 192–194°]. Daraufhin wurde das restliche Reaktionsgemisch erneut mit 2-Nitrophenol versetzt, noch vorhandenes V zerstört und schließlich 90 g (34%) Dimethyl-bis-[2-nitrophenoxy]-silan (XIII), Sdp.₁ = 168 bis 169°, erstmalig erhalten.

1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan (VI)

Es wurden zu 58,6 g (0,2 Mol) $[-me_2Si-NH-]_4$, in 150 ml Petroläther gelöst, 685 ml (1,2 Mol) 1,75 n äther. HCl innerhalb 4 Stdn. zugetropft,

Tabelle 3. Analysen der dargestellten Verbindungen I bis XIV

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.		%C		%H		%Si		%N		%Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$C_8H_{23}NO_2Si_2$	221,5		43,39	43,30	10,47	10,70						
II	$C_{10}H_{27}NO_2Si_2$	249,5	243	48,14	48,09	10,91	11,13	22,51	22,19	6,33	6,07	—	—
III	$C_8H_{17}F_6NO_2Si_2$	329,4	318	29,17	30,55	5,22	5,66	17,06	16,72	5,62	5,65	—	—
IV	$C_{16}H_{23}NO_2Si_2$	317,5	289	60,52	60,58	7,30	7,36	17,69	16,95	4,25	4,15	—	—
V	$C_{16}H_{21}N_3O_6Si_2$	407,5	405	47,15	46,71	5,19	5,15	13,79	14,00	4,42	4,48	—	—
VI	$C_4H_{13}Cl_2NSi_2$	202,3		23,76	23,26	6,48	6,39	27,77	26,58	10,31	10,76*	—	—
VII	$C_{24}H_{21}Cl_2NSi_2$	450,5	442	63,98	63,70	4,70	4,70	12,47	12,38	3,44	3,52**	35,06	36,50
VIII	$C_6H_{21}Al_2Cl_6N_3Si_3$	486,3		14,82	14,85	4,35	4,44			6,93	6,55	15,74	15,90
IX	$C_2H_8Al_2Cl_4N_2Si$	284,0	270	8,46	8,87	2,84	2,96			3,11	3,10	43,76	43,31
X	$C_6H_{17}AlCl_3NO_2Si$	280,7		25,67	25,12	6,11	6,04			9,87	10,23	49,98	46,54
XI	$C_8H_{20}O_2Si$	176,3	163	54,49	54,38	11,43	11,42	15,93	15,86	5,00	5,00	37,90	37,52
XII	$C_{14}H_{16}O_2Si$	244,4	243	68,81	68,56	6,60	6,82	11,50	11,30	—	—	—	—
XIII	$C_{14}H_{14}N_2O_6Si$	334,4	344	50,29	49,86	4,22	4,23	8,40	8,46	8,38	8,90	—	—
XIV	$C_{10}H_{30}N_2O_2Si_3$	294,6	294	40,77	40,50	10,26	10,29	28,60	27,42	9,51	9,35	—	—

* N gesamt ** an Si gebunden

wobei durch stärkere Erwärmung der Äther zu sieden beginnt, noch weitere 2 Stdn. kräftig gerührt, das NH_4Cl in geschlossener Apparatur in N_2 -Atmosphäre über eine Glasfritte filtriert, mit Petroläther nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es blieb eine hellbraun gefärbte Lösung zurück, die nur unter starkem Schäumen zu destillieren war und milchig trüb anfiel, durch wiederholte Destillation in sorgfältig getrockneten und vorher mit Trimethylchlorsilan ausgedämpften Gefäßen jedoch völlig klar und rein zu erhalten war. Infolge der überaus großen Hydrolyseempfindlichkeit von VI zeigen die Analysenwerte (Tab. 3) größere Fehlerbreiten als allgemein üblich. Die Ausbeuten an VI waren gering (7 g, 9%), konnten jedoch durch alleinige Verwendung von Äther als Lösungsmittel schließlich bis auf 20%, durch Einsetzen von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für $[-\text{me}_2\text{Si}-\text{NH}-]_4$ wie auch für HCl und Kühlen auf -20° während des Zutropfens (30 Min.) sowie Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum auf 40% gesteigert werden.

1,3-Dichlor-tetraphenyldisilazan (VII)

Zu 59,2 g (0,1 Mol) $[-\text{ph}_2\text{Si}-\text{NH}-]_3$, in 200 ml heißem Benzol gelöst, wurden 90 ml 5*n*-HCl (0,45 Mol)/Diäthyläther-Lösung unter starkem Rühren innerhalb 30 Min. zutropft, anschließend 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration des NH_4Cl (10 g) und Abdestillieren des Lösungsmittels konnten durch Umkristallisation des Rückstands aus Petroläther 58 g (86%) weitgehend reines VII gewonnen werden. Wird der Ansatz vom Reaktionsbeginn an 1 Stde. lang erhitzt, so sinkt die Ausbeute an VII beträchtlich ab; hierbei fiel jedoch ein sehr reines Präparat, Schmp. $125-126^\circ$, an.

Spaltung des Hexamethylcyclotrisilazans mit Aluminiumchlorid

Es wurden zu 66 g (0,3 Mol) $[-\text{me}_2\text{Si}-\text{NH}-]_3$ in 100 ml Benzol 80 g (0,3 Mol) Al_2Cl_6 teilweise eingetragen und das Gemisch 2 Tage lang erhitzt. Es verfärbte sich dabei von Hellgelb nach Schwarz, ein grünlich gefärbter Niederschlag (45 g) fiel aus. Dieser wurde unter N_2 abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Ihm kommt der Analyse nach die Formel VIII zu; er hydrolysiert rasch an der Luft. Beim Behandeln mit Äther geht ein Teil in Lösung, zurück bleibt eine feste Substanz. Destilliert man die äther. Lösung fraktioniert im Vak., so geht schließlich bei $94-95^\circ$ und 1 Torr eine farblose Substanz über, die im Kühler zu erstarren beginnt und der Analyse nach Dimethylchlorsilylamino-dichlor-*alan*-Diäthyläther (X) zu sein scheint. Auch X hydrolysiert leicht an der Luft. Das von VIII befreite, schwarz gefärbte Filtrat hinterließ beim Abdunsten des Lösungsmittels eine schwarze, in Petroläther unlösliche, in Benzol aber lösliche Substanz zurück. Ihr kommt Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen nach die Zusammensetzung IX zu, wobei ca. 5% des vorhandenen Cl infolge Hydrolyse durch OH ersetzt zu sein scheint.

Die Messungen der physikalischen Daten (Tab. 2) und die Analysenbestimmungen (Tab. 3) wurden, wie in früheren Mitteilungen beschrieben, durchgeführt. Für die Si-Bestimmung in Gegenwart von Fluor (Verbindung III) wurde ein spezielles Verfahren ausgearbeitet, über das gesondert berichtet werden wird.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung, Herrn Dr. *Nitzsche*, Wacker-Chemie/Burghausen, für die Bereitstellung von Dimethyl- und Diphenyldichlorsilan.