

## Zum gezielten Aufbau von permethylierten Cyclotrisilazanen mit Substituenten in 1,1-, 2- und 2,6-Stellung

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 84. Mitt.<sup>1</sup>)

Von

Ulrich Wannagat<sup>2</sup>, Otto Smrekar<sup>3</sup> und Rolf Braun<sup>4</sup>

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz und der Technischen Universität Braunschweig

(Eingegangen am 5. Juli 1969)

Die Umsetzung geeigneter 1,3-Bis(alkylamino)disilazane — nach Metallierung (Rkk. 1, 6, 7) oder auch in Gegenwart von Triäthylamin (Rk. 2) — mit Siliciumtetrahalogeniden bzw. mit Dimethyldichlorsilan führt zu permethylierten Cyclotrisilazanen, die in 1,1-, 2- oder 2,6-Stellung substituiert sind. Der Aufbau eines Sechsring-spirosilazans („IX“) gelang hieraus nicht (vgl. Rkk. 3, 4).

*Specific Synthesis of Permethylated Cyclotrisilazanes Having Substituents in the 1,1-, 2-, and 2,6-Position, resp. (Chemistry of Silicon—Nitrogen Compounds, LXXXIV).*

Reaction of special 1,3-bis(alkylamino)disilazanes with silicon tetrahalides or with dimethyldichlorosilane gives, after metallation (equ. 1, 6, 7) or in presence of triethylamine (equ. 2), permethyl cyclotrisilazanes which are substituted in positions 1,1, 2 or 2,6 resp. The synthesis of a spiro-silazane with sixmembered rings (“IX”) according to equ. 3 or 4 was not possible.

### 1,1-Disubstituierte Permethylcyclotrisilazane

Das aus Dimethyldichlorsilan und Methylamin leicht zugängliche 1,3-Bis(methylamino)pentamethylidisilazan eignet sich hervorragend zur Darstellung von Cyclotrisilazanen, die in 1,1-Stellung substituiert sind.

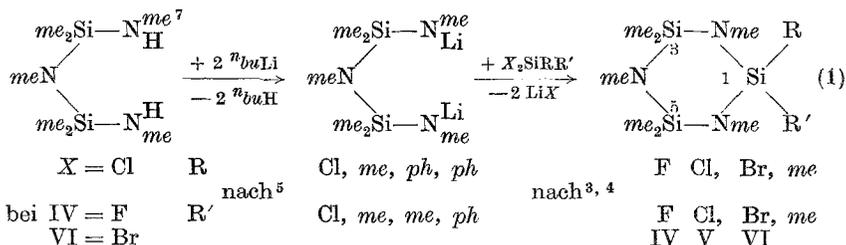
<sup>1</sup> 83. Mitt.: U. Wannagat und R. Braun, Mh. Chem. 100, 1910 (1969).

<sup>2</sup> Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig (Germany), Pockelsstr. 4, Institut für Anorg. Chemie der Techn. Universität.

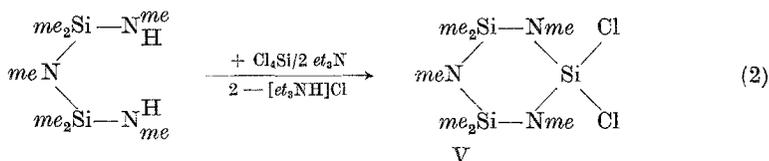
<sup>3</sup> Nach Experimenten an der Techn. Hochschule Graz 1963.

<sup>4</sup> Mit Auszügen aus der Dissertation R. Braun, Techn. Universität Braunschweig 1969.

Lienhard und Rochow<sup>5</sup> metallierten hierzu die Ausgangsverbindung und setzten sie mit substituierten Dichlorsilanen weiter um (Rk. 1). Wir hatten diese Reaktion zur gleichen Zeit und unabhängig davon bearbeitet<sup>3, 6</sup>:

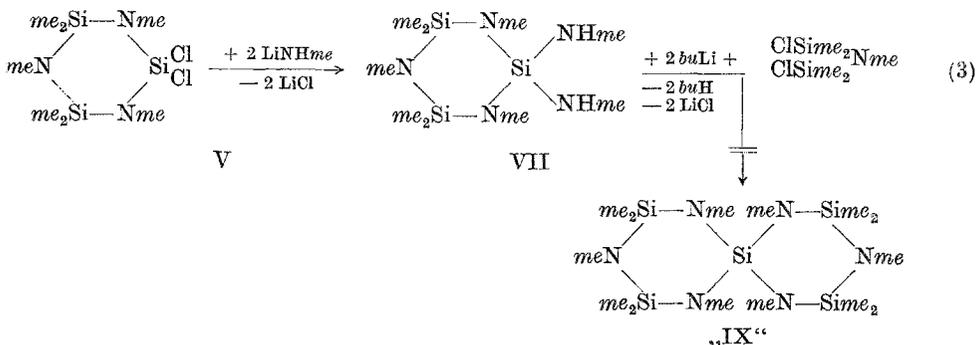


Später fanden wir, daß das 1,1-Dichlorderivat (V) einfacher durch bloßes Zusammengeben der Ausgangskomponenten in Gegenwart von Triäthylamin unter Kühlung und nachfolgendes Stehenlassen bei Raumtemperatur zu erhalten ist (Rk. 2) und daß man die beiden Verfahren auch auf andere Dihalogenverbindungen als die des Siliciums übertragen kann<sup>8</sup>:



### Reaktionen des 1,1-Dichlorheptamethylecyclotrisilazans

Die beiden Chloratome des Cyclotrisilazans V sind erstaunlich wenig reaktionsfähig. So gelang eine Aminsubstitution nur durch Erwärmen mit Lithiummethamid:



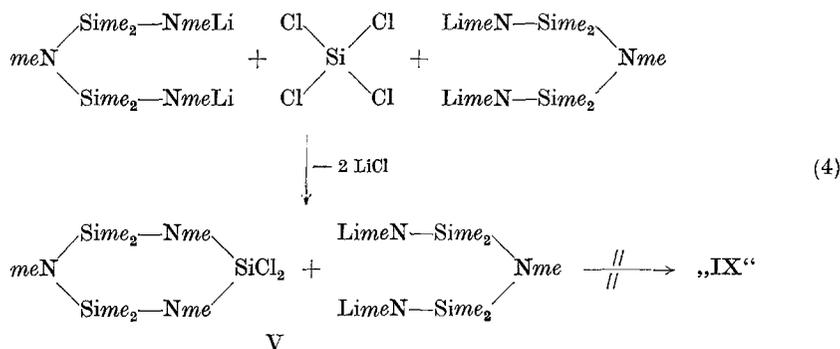
<sup>5</sup> K. Lienhard und E. G. Rochow, *Angew. Chem.* **75**, 638 (1963); *Z. anorg. allgem. Chem.* **331**, 307 (1964).

<sup>6</sup> U. Wannagat, *Pure appl. Chem.* **13**, 263 (1966).

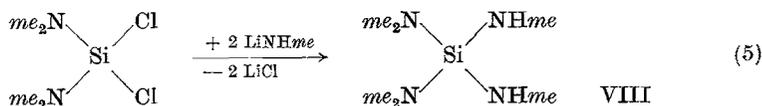
<sup>7</sup> me = Methyl, et = Äthyl, ipr = Isopropyl, nbu = n-Butyl, ph = Phenyl.

<sup>8</sup> U. Wannagat, E. Bogusch und R. Braun, *J. organomet. Chem.* (im Druck).

In dem 1,1-Bis(methylamino)derivat (VII) sind die NH-Protonen ebenfalls ungewöhnlich unbeweglich. So mißglückte die Synthese eines Spirosilazans „IX“ durch Einwirkung von Butyllithium und 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan auf VII, offensichtlich, weil die NH-Gruppen nicht metalliert worden waren, und auch die zu Rk. (1) analoge Umsetzung, nach der sich Siliciumtetrachlorid mit der doppelten Menge des metallierten 1,3-Bis(methylamino)pentamethyldisilazans in das Spirosilazan „IX“ hätte überführen lassen sollen, blieb auf der Stufe des 1,1-Dichlorcyclo-trisilazans (V) stehen:



Um diese unerwartete Metallierungsinaktivität der NH-Protonen zu prüfen, stellten wir als Modellsubstanz das bisher unbekannte Bis(dimethylamino)-bis(methylamino)-silan (VIII) her. Auch hier erwies es sich bereits als zweckmäßig, die wenig reaktionsfreudigen Chloratome der Ausgangssubstanz Bis(dimethylamino)dichlorsilan mit Lithiummethylamid zur Reaktion zu bringen:

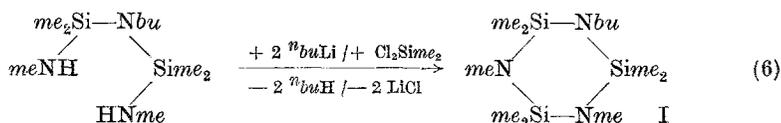


VIII ließ sich ebensowenig wie VII mit Butyllithium metallieren und dann mit Dichlordisilazanen weiter umsetzen. Vermutlich schirmen die benachbarten, räumlich blockierenden  $\text{me}_2\text{N}$ - oder  $\text{me}_2\text{Si—meN}$ -Gruppen die  $\text{Si}(\text{NHme})_2$ -Einheiten so stark ab, daß sie von Butyllithium nicht mehr metalliert werden können.

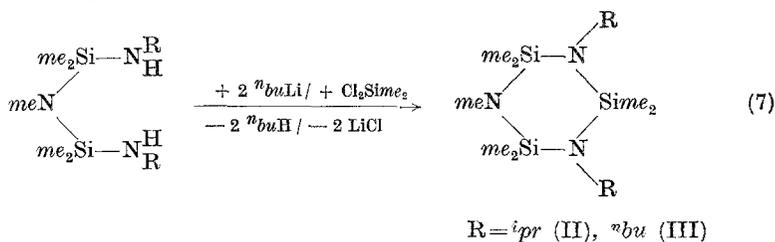
## 2- und 2,6-substituierte Permethylcyclo-trisilazane

Permethylierte Cyclo-trisilazane, die in 2-Stellung einen Substituenten tragen, lassen sich auf einem Weg analog zu Rk. (1) aufbauen. Hierbei muß man lediglich von 2-Alkyl-1,3-bis(methylamino)-tetramethyl-disilazanen

ausgehen, die über die Selbstkondensation von Alkylaminodimethylchlorosilanen und nachfolgende Umsetzung mit Methylamin relativ leicht zugänglich sind<sup>9</sup>. Wir überprüften diesen Syntheseweg an Hand des 2-*n*-Butylderivats; er lief glatt mit Ausbeuten bei 60% ab:



Will man in den permethylierten Cyclotrisilazanen Substituenten in 2- und in 6-Stellung einbauen, so geht man am besten von 1,3-Bis(alkylamino)pentamethyl-disilazanen aus, deren Darstellung in der vorangehenden Mitteilung beschrieben ist<sup>1</sup>. Auch hier gelingt die Synthese gemäß Rk. (7) ohne Schwierigkeiten mit Ausbeuten von etwa 50%. Die Bildung beträchtlicher Mengen an polymerem Material läßt sich auch bei Einhaltung des Verdünnungsprinzips nicht vermeiden.



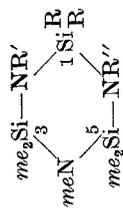
#### Eigenschaften, physikalische und analytische Daten der substituierten Permethylcyclotrisilazane

Die substituierten Permethylcyclotrisilazane fielen an als wasserklare, bisweilen stark lichtbrechende Flüssigkeiten (I, III, IV, VII) oder als weiße, nadelige Kristalle (V, VI) oder auch als opake, wachsartige, an manche Tris(silyl)amine erinnernde Masse (II). Alle lösen sich leicht in protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Benzol, Diäthyläther oder Tetrahydrofuran. Die 1,1-dihalogen-substituierten Verbindungen (IV, V, VI) sind recht hydrolyseempfindlich, die übrigen relativ feuchtigkeitsbeständig.

Schmelzpunkte, Siedepunkte, Brechungsindices und Dichten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Molrefraktionen nach Lorentz—Lorenz und nach Eisenlohr stehen in Übereinstimmung mit den aus den Bindungszinkrementen berechneten Werten. Weitere Beweise für die Zusammensetzung liefern die Totalelementaranalysen, wie sie aus Tab. 2 zu ersehen sind. Im Falle der 1,1-Bis(methylamino)-Verbindung (VII) zogen wir das

<sup>9</sup> U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1895 (1965).

Tabelle 1. Physikalische Daten der 3,3,4,4,5,5-Pentamethyl-cyclo-1,3,5-trisil-2,4,6-triazane



Lfd. Nr.	R	R'	R''	Name	Schmp., °C	Sdp., °C	Sdp., Torr	$n_D^{20}$	$D_4^{20}$	$MR_L$		$MR_E$	
										ber.	gef.	ber.	gef.
I	me	nbu	me	1,1,6-Trimethyl-2- <i>n</i> -butyl-	— 29/— 27	52— 53	0,01	1,4573	0,9105	91,68	91,18	445,95	444,00
II	me	<i>i</i> pr	<i>i</i> pr	1,1-Dimethyl-2,6-dioisopropyl-	45— 47	72— 73	0,3						
III	me	nbu	nbu	1,1-Dimethyl-2,6-di- <i>n</i> -butyl-		98— 100	0,3	1,4490	0,8684	105,96	106,69	495,63	501,02
IV	F	me	me	1,1-Difluor-2,6-dimethyl-	— 4	85— 87	12	1,4080	0,9930	66,85	66,96	378,31	379,45
						67	3						
						42	0,1						
V	Cl	me	me	1,1-Dichlor-2,6-dimethyl-	54	80	1**						
					58*								
VI	Br	me	me	1,1-Dibrom-2,6-dimethyl-	76	99	1						
VII	NHme	me	me	1,1-Bis(methylamino)-2,6-dimethyl-	— 3	76	1	1,4678	0,9337	85,03	84,76	432,51	428,90
VIII	Bis(dimethylamino)-bis(methylamino)-silan					62— 63	11	1,4430	0,9055	51,60	51,53	255,94	254,50

\* Aus  $P\bar{A}$ , nach Rk. (2). \*\* Lit.<sup>5</sup>: Schmp. 55—58°, Sdp.<sub>4</sub> 86—88°.

Tabelle 2. Analysendaten der Verbindungen I bis VIII

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew.*		% C		% H		% N		% Si		% Halogen	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	C <sub>12</sub> H <sub>38</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	303,67	300	47,46	47,58	10,95	11,10	13,84	13,75	27,75	27,55		
II	C <sub>13</sub> H <sub>35</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	317,69	312	49,15	49,17	11,11	10,76	13,23	13,17	26,51	26,28		
III	C <sub>15</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	345,75	338	52,11	51,70	11,37	10,93	12,15	11,73	24,37	24,48		
IV	C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	269,52	266	31,20	31,41	7,85	8,24	15,59	15,58	31,26	30,59		
V	C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	302,45	311	27,80	27,91	7,00	7,05	13,89	13,40	27,86	27,31	F 14,10	14,01
VI	C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	391,37	405	21,48	21,12	5,40	4,70	10,75	11,20	21,53	22,01	Cl 23,45	23,00
VII	C <sub>9</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	291,64	280	37,07	37,10	10,02	10,00	24,02	23,72	28,89	29,10	Br 40,84	41,60
VIII	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Si	176,35	185	40,87	40,66	11,43	11,29	31,77	31,28	15,93	16,11		

\* Ebullioskop. in Äther.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zur Strukturbestätigung heran: die Signale bei  $\tau = 9,96$  ( $\text{SiCH}_3$ ),  $7,60$  ( $\text{HNCH}_3$ ) und  $7,57$  ppm ( $\text{Si}_2\text{NCH}_3$ ) standen im Intensitätsverhältnis  $4 : 2 : 3$ .

Aus den IR-Spektren seien nur die Banden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für die wesentlichsten Strukturelemente angeführt:

		IV	V	VI	VII
$\nu$	SiN (Ring)	972	958	943	945
		623	617	613	
$\nu_{\text{as}}$	$\text{SiX}_2$	885	551	474	
$\nu_{\text{s}}$			524	444	
$\nu$	NH				3440
$\delta$	SiNHC				3460
					1367

### Experimenteller Teil

Zur Darstellung der substituierten, permethylierten Cyclotrisilazane über die Metallierungsreaktionen (1), (6) und (7)

Zu 0,05 bis 0,1 Mol des 1,3-Bis(alkylamino)disilazans in 700 ml Petroläther (40/60°,  $P\dot{A}$ ) tropft man die doppelte molare Menge einer 15proz. Butyllithiumlösung (in  $P\dot{A}$ ). Unter Freisetzen von Butan beginnt etwa nach Zugabe der halben Menge an Butyllithium das farblose bis gelbliche Dilithium-Derivat des Bis(alkylamino)-disilazans auszufallen. Man rührt noch etwa 5 Stdn. weiter, erhitzt unter Rückfluß zum Sieden und tropft dann die äquimolare Menge (0,05—0,1 Mol) des Dihalogensilans, ggf. in 50 ml  $P\dot{A}$  gelöst, hinzu. Nach weiterem Rühren (etwa 10 Stdn.) und Rückflußerhitzen filtriert man vom ausgefallenen  $\text{LiX}$  unter  $\text{N}_2$  ab, zieht auch das Lösungsmittel fort und destilliert dann fraktioniert im Vak. Die Ausbeuten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Experimentelle Daten zur Darstellung der Verbindungen I bis VI

1,3-Bis(alkylamino)disilazan			Halogensilan			Rk.	Permethy-		
g	Mol		g	Mol			Nr.	g	%
$n\text{buN}(\text{Sime}_2\text{NHme})_2$	24,1	0,1	$\text{me}_2\text{SiCl}_2$	12,9	0,1	(6)	I	16,5*	55
$\text{meN}(\text{Sime}_2\text{NH}^i\text{pr})_2$	16	0,06	$\text{me}_2\text{SiCl}_2$	7,5	0,06	(7)	II	10	52
$\text{meN}(\text{Sime}_2\text{NH}^n\text{bu})_2$	14,5	0,05	$\text{me}_2\text{SiCl}_2$	6,5	0,05	(7)	III	8,5	49
$\text{meN}(\text{Sime}_2\text{NHme})_2$	20,5	0,1	$\text{SiF}_4$		0,1	(1)	IV	22	81
$\text{meN}(\text{Sime}_2\text{NHme})_2$	20,5	0,1	$\text{SiCl}_4$	17	0,1	(1)	V	22	72
$\text{meN}(\text{Sime}_2\text{NHme})_2$	20,5	0,1	$\text{SiBr}_4$	32	0,1	(1)	VI	26	66

\* Daneben 11,5 g Polymere.

Im Falle des Siliciumtetrafluorids füllten wir aus einer  $\text{SiF}_4$ -Stahlflasche einen Luftballon mit  $\text{SiF}_4$  auf ein über den Umfang kontrollierbares Volumen von etwa 0,1 Mol und drückten dann den Inhalt manuell in die Reaktionslösung. Bei Anwendung der doppelten Menge an  $\text{SiF}_4$  fiel statt  $\text{LiF}$  das  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ , ohne daß sich die Ausbeute an IV dadurch wesentlich änderte.

*1,1-Dichlor-permethyl-cyclotrisilazan (V) über Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor (Rk. 2)*

Zu einer auf  $-70^\circ$  gekühlten Lösung von 20,5 g (0,1 Mol) 1,3-Bis(methylamino)pentamethyldisilazan und überschüss. (25 g; 0,25 Mol) Triäthylamin in 700 ml *PÄ* ( $35/70^\circ$ ) tropfen unter Rühren 17 g (0,1 Mol)  $\text{SiCl}_4$ , in 50 ml *PÄ* gelöst. Es bildet sich ein dichter, flockiger, weißer Niederschlag. Man läßt im Verlaufe von 4 bis 5 Stdn. auf Raumtemp. erwärmen, filtriert vom Triäthylammoniumchlorid ab, zieht das Lösungsmittel fort und fraktioniert über eine kurze Kolonne im Vakuum. Dabei fallen 24 g (79%) V an.

*1,1-Bis(methylamino)-permethylcyclotrisilazan (VII) nach Rk. (3)*

Zu einer auf  $-70^\circ$  gekühlten Lösung von 10,5 g (0,3 Mol) Methylamin in 600 ml *PÄ* ( $40/60^\circ$ ) tropfen 83 g (0,2 Mol) einer 15proz. Butyllithiumlösung in *PÄ*, wobei sofort ein weißer Niederschlag ( $\text{LiNHme}$ ) ausfällt. Nach Erwärmen auf  $20^\circ$  werden 30,2 g (0,1 Mol) V, in etwas *PÄ* gelöst, hinzugetropt, die Suspension unter Rückflußerhitzen 3 Stdn. gerührt, das ausgefallene  $\text{LiCl}$  unter  $\text{N}_2$  abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt über eine Widmerkolonne destilliert, Ausb. 20,5 g VII (70%).

*Bis(dimethylamino)-bis(methylamino)-silan (VIII) nach Rk. (5)*

16 g (0,1 Mol) Bis(dimethylamino)dichlorsilan läßt man, in wenig *PÄ* gelöst, zu einer wie bei Rk. (3) beschriebenen Suspension von 0,2 Mol  $\text{LiNHme}$  tropfen, rührt 2 Stdn. unter Rückflußerhitzen weiter, filtriert das  $\text{LiCl}$  ab, zieht das Lösungsmittel fort und destilliert das Rohprodukt über eine Widmerkolonne, Ausb. 14 g (VIII) (80%). Die wasserklare Flüssigkeit löst sich in den üblichen inerten Lösungsmitteln; an der Luft zersetzt sie sich langsam.

Unser Dank gilt Herrn Prof. H. Jonas, Leverkusen, für die Bereitstellung des Dimethyldichlorsilans und dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Hilfe mit Sachmitteln.