

N-Methylierte Cyclotetrasilazane und Cyclotetrasiloxazane*

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

Von

Ulrich Wannagat², Farroch Rabet und Hans-Jürgen Wismar³

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Braunschweig

(Eingegangen am 9. April 1971)

*N-Methylated Cyclotetrasilazanes and Cyclotetrasiloxazanes
(Chemistry of Silicon—Nitrogen Compounds, CIV)*

The eightmembered ring compounds IX (equ. 1), XI (equ. 12), XII (equ. 13) and XIV (equ. 9a) (see scheme 1) were prepared for the first time, VII (equ. 4, 8; scheme 2) on several new routes. Their properties are described and their structure confirmed by mass, infrared and nmr spectroscopy. They tend to transform by thermal or catalytic influence into sixmembered ring compounds (compare scheme 3).

Die achtgliedrigen Ringverbindungen IX (Rk. 1), XI (Rk. 12), XII (Rk. 13) und XIV (Rk. 9a) (vgl. Schema 1) wurden erstmalig, VII (Rkk. 4, 8; Schema 2) auf neuen Wegen dargestellt, ihre Eigenschaften beschrieben und ihre Struktur durch Massen-, IR- und NMR-Spektren bestätigt. Sie neigen bei thermischem oder katalytischem Einfluß zum Übergang in sechsgliedrige Ringverbindungen (vgl. Schema 3).

1. Einführung

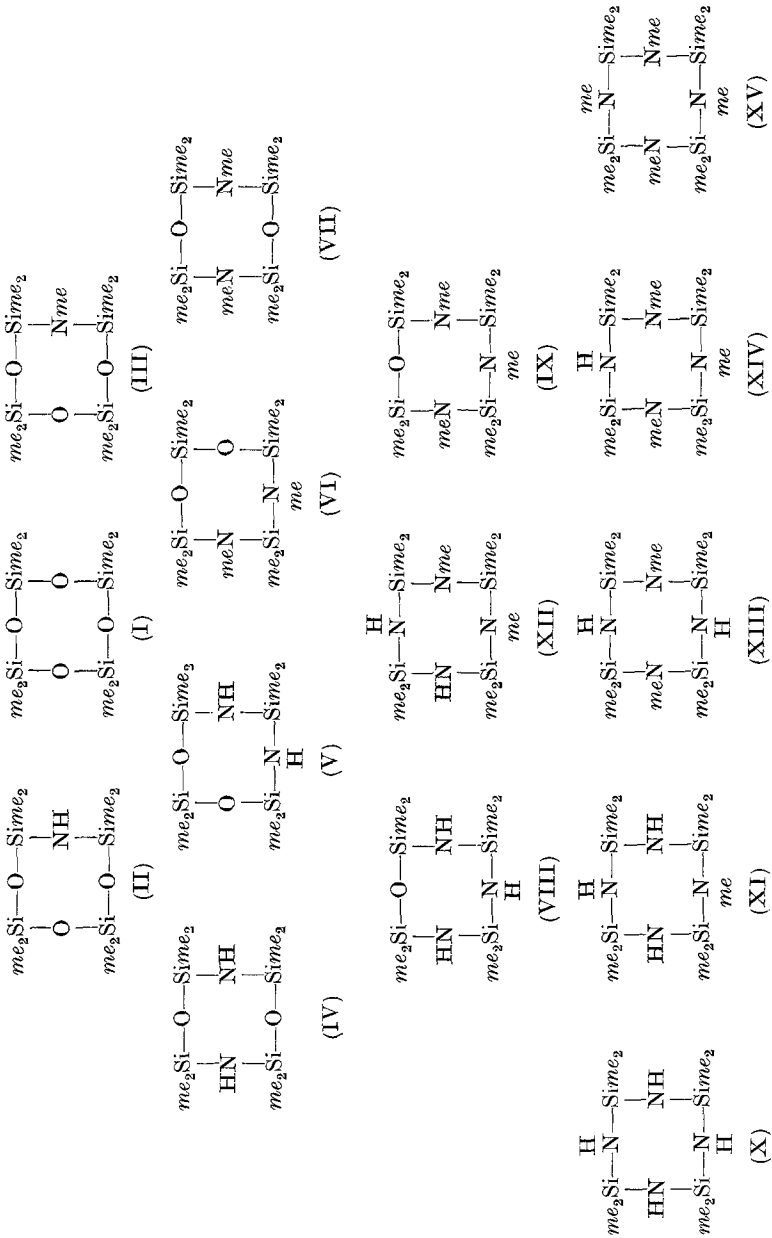
Zwischen Oktamethylcyclotetrasiloxan (I), Oktamethylcyclotetrasilazan (X) und Dodekamethylcyclotetrasilazan (XV) liegt eine Reihe gemischter Achtringe, die sich durch Variation von O-, NH- und Nme-Einheiten innerhalb der me_2Si -Eckpfeiler ergibt (Schema 1). Von diesen ist das System $(me_2Si-O/NH)_4$ mit den Verbindungen I, II, IV,

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Nowotny gewidmet.

¹ 103. Mitt.: U. Wannagat und L. Gerschler, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck).

² Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig (Germany), Pockelsstraße 4.

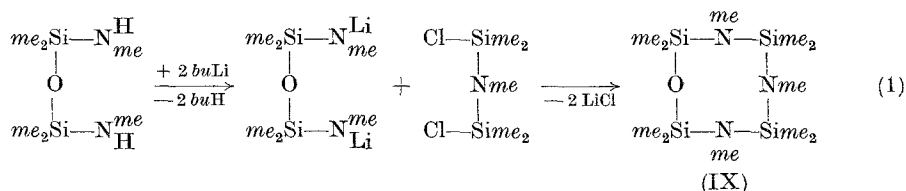
³ Mit Auszügen aus den Dissertationen a) F. Rabet und b) H. J. Wismar, Techn. Universität Braunschweig, 1971.

Schema 1: Verbindungen des Systems $[-me_2Si-NH/Nme/O-]_4$ 

V, VIII und X bisher lückenlos bekannt⁴. Innerhalb der Systeme $(me_2Si-O/Nme)_4$ und $(me_2Si-NH/Nme)_4$ waren bisher von anderer Seite III⁵, von uns selbst VII⁶, XIII^{7, 8} und XV⁹ dargestellt worden. Es galt, die verbliebenen Lücken zu schließen. Dies gelang für die Verbindungen IX, XI, XII und XIV, während sich VI allen Darstellungsversuchen entzog. In die Untersuchungen wurde ferner das zuvor nur kurz beschriebene (VII) einbezogen.

2. Undekamethyl-cyclotetrasiloxtriazan (IX)

Die Darstellung dieser bisher unbekanntem Verbindung erfolgte nach



Reaktion (1): 19,3 g (0,1 Mol) 1,3-Bis(methylamino)tetramethyldisiloxan werden mit 83 g (0,2 Mol) einer 15proz. Butyllithium-Lösung metalliert. Zu der Suspension des Lithiumderivats gibt man bei 20° unter Rühren eine Lösung von 21,6 g (0,1 Mol) 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan in 200 ml PÄ*, wobei sich der Ansatz merklich erwärmt und feinkristallines LiCl ausfällt. Nach weiterem 12stdg. Rühren bei 20°, anschließendem 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß, Filtrieren des LiCl unter N₂-Atmosphäre, Abziehen des Lösungsmittels und zweimaliger Vakuumdestillation über eine Widmerkolonne erhält man IX in einer Ausbeute von 6 g (18%).

Undekamethyl-cyclotetrasiloxtriazan ist eine farblose, wachsartige Substanz mit Schmp. 75° und Sdp._{0,1} 82°. Die Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln ist gut. Im übrigen verhält sich IX wie die anderen Verbindungen im System $(-Sime_2-O/Nme)_4$. Die Struktur ging eindeutig aus Analyse, Massen- und Protonenresonanzspektrum hervor.

C ₁₁ H ₃₃ N ₃ OSi ₄ (IX).	Molgew.	%C	%H	%N	%Si
	ber. 335,74	39,38	9,91	12,51	33,46
	gef. 335 ^a	39,38	9,94	12,27	32,74

^a Massenspektroskopisch.

* Ä = Äther, PÄ = Petroläther.

⁴ I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, S. 429. London: Wiley-Interscience, 1970.

⁵ L. W. Breed, M. E. Whitehead und R. L. Elliott, Inorg.Chem. [Washington] **6**, 1254 (1967).

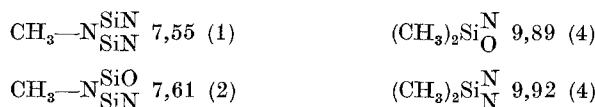
⁶ U. Wannagat, P. Geymayer und E. Bogusch, Mh. Chem. **96**, 585 (1965).

⁷ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1895 (1965).

⁸ U. Wannagat, R. Braun und L. Gerschler (SiN 91), Z. anorg. allgem. Chem. **381**, 168 (1971).

⁹ U. Wannagat, R. Braun, L. Gerschler und H. J. Wismar, J. organometal. Chem. [Amsterdam] **26**, 321 (1971).

Das in HCCl_3 aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte folgende Signale:



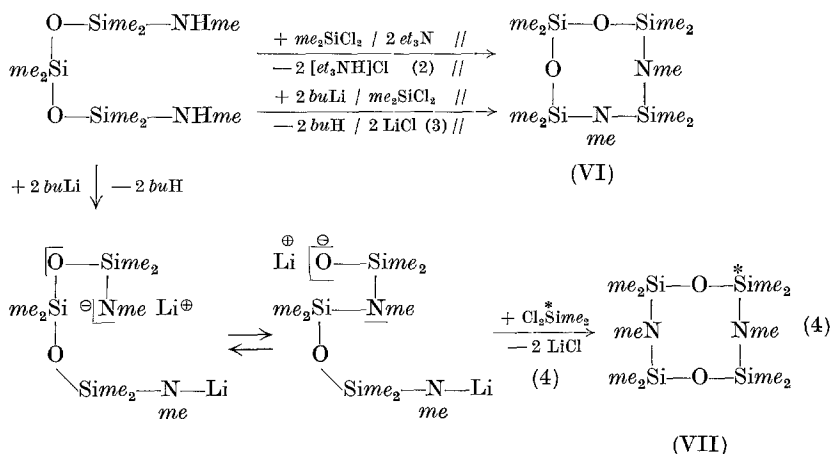
[Werte in τ (ppm), in Klammern relative Intensitäten; Singulettts]

3. Versuche zur Darstellung eines unsymmetrischen Dekamethyl-cyclotetrasil-dioxdiazans (VI)

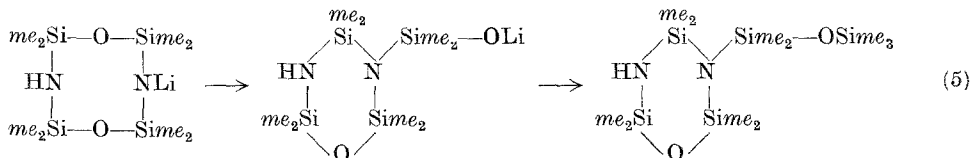
blieben ohne Erfolg.

1,5-Bis(methylamino)hexamethyltrisildioxan setzt sich mit Dimethyldichlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin als HCl -Fänger nicht nach Rk. (2) zur gewünschten Verbindung (VI) um. Es gleicht hierin 1,3-Bis(methylamino)tetramethyldisiloxan oder auch 1,3-Bis(methylamino)pentamethyldisilazan, die sich ebenfalls nicht mit Dimethyldichlorsilan und Triäthylamin zu den entsprechenden Sechsringverbindungen kombinieren ließen. Bei der Darstellung der beiden letzteren Systeme hatte aber eine vorhergehende Metallierung zum Erfolg geführt.

Auch 1,5-Bis(methylamino)hexamethyltrisildioxan reagierte nach Metallierung mit Dimethyldichlorsilan zu einer Verbindung der erhofften Summenformel von (VI). Ein genaueres Studium ergab jedoch, daß hierbei nicht über Rk. (3) das unsymmetrische, sondern das bereits über andere Darstellungswege bekannte (vgl. Schema 2) symmetrische Dekamethyl-cyclotetrasil-dioxdiazan (VII) entstanden war. Offensichtlich findet im Verlauf der Umsetzung eine Umgruppierung statt, wobei das Li-Atom an das O-Atom des Trisildioxans wandert (Rk. 4):



Ähnliche Umgruppierungen sind von *Bush* et al.¹⁰ bei der Metallierung von IV und nachfolgender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan beobachtet worden. Auch dort wanderte das Li vom N zum O, und der Achtring verengte sich zusätzlich zum Sechsring:



Das über Rk. (4) entstandene symmetrische Dekamethyl-cyclotetrasiloxdiazan (VII) war in allen physikalischen und Strukturdaten einschließlich Mischschmelzpunkt und ¹H-NMR-Spektrum identisch mit einer nach Rkk. (8), (6) oder (7) dargestellten Substanz (VII).

Reaktion (4): Es wurden zu einer Lösung von 26,65 g (0,1 Mol) 1,5-Bis(methylamino)hexamethyltrisildioxan in 500 ml $\overset{\text{A}}{\text{Ä}}$ 83 g (0,2 Mol) einer 15proz. Butyllithium-Lösung getropft, die Reaktionsmischung 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, danach bei 20° langsam 12,9 g (0,1 Mol) Dimethylchlorsilan in 200 ml $\overset{\text{A}}{\text{Ä}}$ zugegeben, wobei sich der Ansatz erwärmte und feinkristallines LiCl ausfiel, weitere 8 Stdn. bei 20°, anschließend 2 Stdn. unter Rückflußerhitzen gerührt, das LiCl filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch zweimalige Vakuumdestillation gereinigt. Die Ausbeute betrug 16,2 g (50%) an VII.

Analog zu Rk. (4) reagierten an Stelle von Dimethylchlorsilan auch Methylvinylchlorsilan einerseits und 1,5-Bis(äthylamino)hexamethyltrisildioxan andererseits, während sich Siliciumtetrachlorid mit 1,5-Bis(methylamino)hexamethyltrisildioxan in Gegenwart von Triäthylamin nur zu offenkettigem 1-Methylamino-5-(trichlorsilylmethylamino)-hexamethyltrisildioxan umsetzte. Hierüber wird an anderer Stelle ausführlich berichtet¹¹.

4. Symmetrisches Dekamethyl-cyclotetrasiloxdiazan (VII)

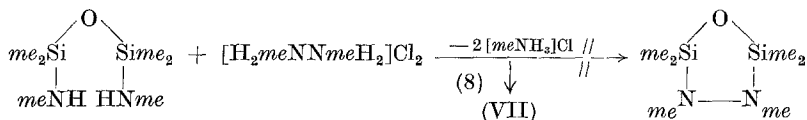
ist bereits früher von *Wannagat* et al.⁶ über Rk. (6) sowie von *Elliott* und *Breed*¹² über Rk. (7) dargestellt worden. Wir haben den Reaktionsweg (6) nacharbeiten und die Identität dieses VII mit dem über Rk. (4) entstandenen, zuerst als VI angesehenen VII erbringen können. Auf einem weiteren Weg (8) entstand VII, als wir durch die Reaktion von 1,3-Bis-

¹⁰ R. P. Bush, N. C. Lloyd und C. A. Pearce, J. Chem. Soc. [London] A 1970, 1587.

¹¹ F. Rabat und U. Wannagat, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck; SiN 105).

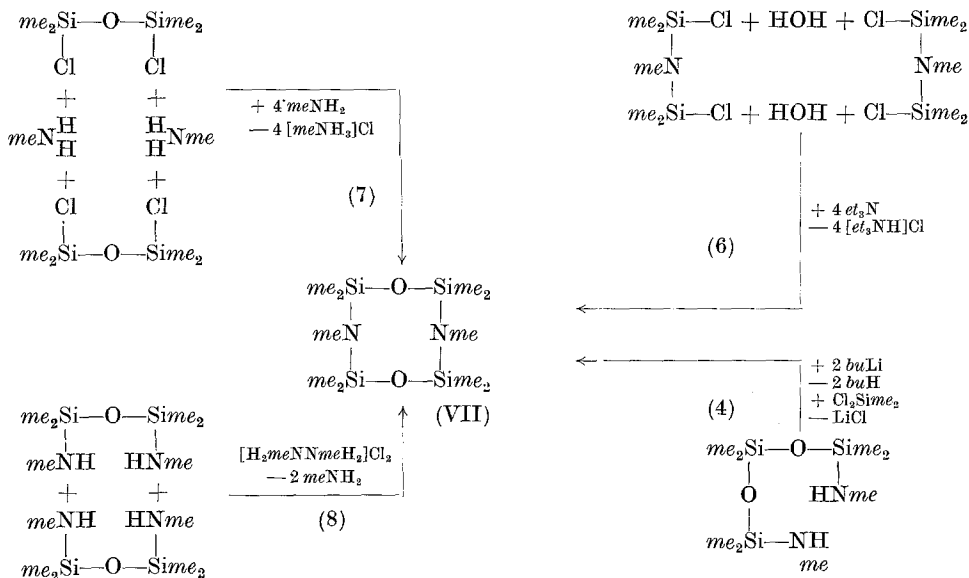
¹² R. L. Elliott und L. W. Breed, Inorg. Chem. [Washington] 4, 1455 (1965).

(methylamino)tetramethyldisiloxan mit 1,2-Dimethylhydraziniumdichlorid zu einem fünfgliedrigen Cyclo-1,3-disil-2-ox-4,5-diazan gelangen wollten



Alle diese Wege sind noch einmal in Schema 2 zusammengefaßt.

Schema 2: Reaktionswege zu symmetrischem Dekamethyl-cyclotetrasildioxdiazan (VII)



Reaktion (8): 38,6 g (0,2 Mol) 1,3-Bis(methylamino)tetramethyldisiloxan in 300 ml PÄ tropfen zu einer stark gerührten Suspension von 26,4 g (0,2 Mol) N,N'-Dimethylhydraziniumdichlorid in 1200 ml PÄ. Nach 3täg. Erhitzen unter Rückfluß, wobei ständig Methylamin entwich, Filtrieren, Waschen mit PÄ, Abziehen des Lösungsmittels und zweimaliger Destillation über eine Widmerkolonne resultierten 15,2 g (48%) einer Substanz, die sich nicht als erhoffter Fünfring, sondern als VII erwies.

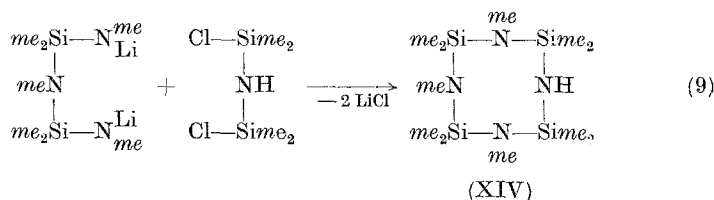
1,1,3,3,4,5,5,7,7,8-Dekamethyl-cyclo-1,3,5,7-tetrasil-2,6-diox-4,8-diazan (VII) kristallisiert in farblosen Nadeln, die sich gut in inerten organischen Lösungsmitteln lösen. Sie schmelzen bei 28° und lassen sich bei 57–58°/0,3 Torr bzw. 99°/10 Torr destillieren. Das ¹H-NMR-Spektrum (80% in HCCl₃) zeigt lediglich 2 Signale im Intensitätsverhältnis 1:4, bei τ 7,60 ppm für die NCH₃- und bei τ 9,89 ppm für die Si(CH₃)₂-Protonen.

$C_{10}H_{30}N_2O_2Si_4$ (VII)	Molgew.	%C	%H	%N	%Si
	ber. 322,60	37,19	9,37	8,67	34,78
	gef. ^a 310	37,32	9,44	8,76	34,63

^a Dargestellt nach Rk. (4).

5. Undekamethylecyclotetrasilazan (XIV)

entsteht bei der Umsetzung von zweifach metalliertem 1,3-Bis(methylamino)pentamethyldisilazan mit 1,3-Dichlortetramethyldisilazan gemäß dem Bauprinzip¹³ $5 + 3 \rightarrow 8$ (Rk. 9 und 9a).



*Reaktion (9)*¹⁴: 41 g (0,2 Mol) 1,3-Bis(methylamino)pentamethyldisilazan wurden in 800 ml *PÄ* durch Zugabe von 166 g (0,4 Mol) einer 15proz. Butyllithiumlösung und unter 8stdg. Erwärmen bis zum Rückfluß und Rühren metalliert. Anschließendes Zutropfen von 40 g (0,2 Mol) 1,3-Dichlortetramethyldisilazan in 200 ml *PÄ*, 25stdg. Rühren bei 20°, Filtrieren des LiCl, Abdestillieren des Lösungsmittels und anschließende fraktionierte Destillation des verbleibenden Rohprodukts über eine kurze *Vigreux*-kolonne führten bei 85° und 0,1 Torr zu 30 g (45%) einer farblosen, stark lichtbrechenden, nach Methylamin riechenden Flüssigkeit (XIV b) mit n_D^{20} 1,472 und D_4^{20} 0,961, deren analytische Daten mit denen von XIV völlig übereinstimmen^{13, 14}: $C_{11}H_{34}N_4Si_4$ (XIV b), ber. (gef.) Molgew. 334,78 (327, kryoskop., Benzol), %C 39,46 (39,71), %H 10,24 (10,20), %N 16,74 (16,50), %Si 33,56 (32,96), MR_L 98,94 (97,54).

Diese Angaben ließen sich später¹⁵ reproduzieren (Sdp._{0,5} 89°), auch entsprach das Intensitätsverhältnis der NCH_3 - zu dem der $SiCH_3$ -Signale im ¹H-NMR-Spektrum mit 3 : 8 einer Verbindung XIV, doch zeigte die Vielzahl der einzelnen Signale und ihre relative Intensität untereinander, daß hierbei keine einheitliche Verbindung vorgelegen haben konnte. Wir wiederholten deshalb den Versuch (9) noch einmal unter modifizierten Bedingungen.

Reaktion (9a)^{3b}: Es wurde das Dilithium-bis(methylamido)-pentamethyldisilazan aus Rk. (9) nicht direkt aus der Lösung weiterverarbeitet, sondern zuvor unter N_2 abfiltriert. 28 g (0,13 Mol; 65%) ließen sich isolieren. Sie wurden nach der Suspension in 500 ml *PÄ* bei -60° mit 25 g (0,125 Mol)

¹³ U. Wannagat, Pure appl. Chem. **13**, 263 (1966).

¹⁴ Dissertation E. Bogusch, Techn. Hochschule Graz, 1966.

¹⁵ Dissertation R. Braun, Techn. Universität Braunschweig, 1969.

1,3-Dichlortetramethyldisilazan in 100 ml *P* \ddot{A} unter starkem Röhren zur Reaktion gebracht. Innerhalb 24 Std. erwärmte sich die ständig gerührte Mischung auf 20°. 5,2 g LiCl ließen sich abfiltrieren. Nach Abdestillieren des *P* \ddot{A} verblieben 40,6 g einer farblosen Flüssigkeit. Ihre Fraktionierung durch Destillation bei 0,6 Torr ergab zuerst 7,6 g eines Bereichs 44—91°, danach sublimierte in den Kühler eine wachsartig-durchsichtige Substanz; 5,8 g (14%) ließen sich insgesamt herauschmelzen.

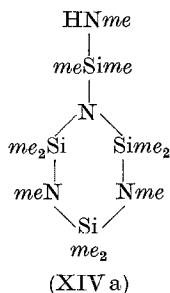
Diese Substanz entspricht Analyse, Massen- und ¹H-NMR-Spektrum nach der gesuchten Verbindung XIV. Sie schmilzt bei 112—114° und neigt stark zu Schmelzpunktsdepressionen. Die NMR-Signale für die N(CH₃)-Protonen liegen bei τ 7,55 (7,58) und 7,60 (7,63) im Verhältnis 1 : 2 und für die Si(CH₃)₂-Protonen bei τ 9,81 (9,93) und 9,86 (9,98) ppm im Verhältnis 4 : 4 (Benzol als Lösungsmittel und innerer Standard; Klammerwerte in CCl₄ mit Cyclohexan als Standard).

C ₁₁ H ₃₄ N ₄ Si ₄ (XIV)	Molgew.	%C	%H	%N	%Si
	ber. 334,78	39,46	10,24	16,74	33,56
	gef. 334 ^a	39,53	9,64	16,51	33,26
	340 ^b				

^a Molekülpeak *m/e* im Massenspektrum, ^b kryoskopisch in Benzol.

Schließlich destillierten in Rk. (9a) bei 91°/0,6 Torr bzw. 142°/15 Torr weitere 16 g XIV b (n_D^{20} 1,468). Ein Massenspektrum ergab in hoher Intensität den Molekülpeak *m/e* bei 334. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte Signale bei τ 7,56, 7,58, 7,63 sowie 9,83, 9,88, 9,93 und 9,98 ppm mit einem Verhältnis 3 : 8 der NCH₃ : SiCH₃-Protonen (in CCl₄ mit Cyclohexan als Standard).

Allen bisherigen, zum Teil nur widersprüchlich zu deutenden Ergebnissen (ausführliche Darstellung siehe ^{3b}) nach handelt es sich bei XIV b um ein Gemisch der beiden Isomeren XIV und XIV a. Das leicht sublimierbare XIV wird bei den Vakuumdestillationen von dem etwas früher siedenden XIV a mitgeführt und weggelöst; so gelang es nur in wenigen Fällen, im Rückflußkühler XIV kristallin zu isolieren.

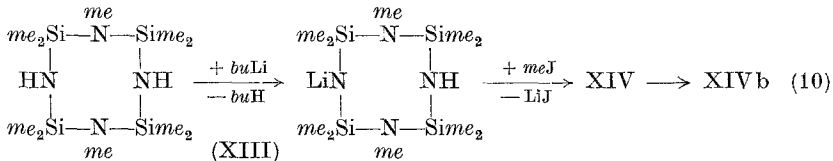


Ob es sich bei dem immer wieder bei 90°/0,5 Torr bildenden XIV b (mit n_D^{20} 1,468—1,472) um ein spezifisches Azeotrop handelt, kann nicht mit

Sicherheit ausgesagt werden. So bildete sich bei einem Ansatz gemäß Rk. (9a) mit relativ hoher Ausbeute eine Substanz, die bei 105°/0,5 Torr siedete und bei etwa 58° erstarrte, alle ¹H-NMR-Signale von XIV b zeigte (dabei die anteiligen XIV-Signale jedoch in weit höherer Intensität) und die bei 24stdg. Erwärmen auf 100° in die übliche 90°/0,5 Torr-Substanz überging. Offensichtlich isomerisiert sich XIV bei längerwährendem Erhitzen zu XIV a.

Aus der wechselnden Intensität der XIV b-NMR-Signale läßt sich ableiten, daß die Signale bei τ 7,56, 9,83 und 9,88 ppm XIV a zuzuordnen sind und daß die Signale bei τ 7,58 und 9,98 ppm für XIV und XIV a zusammenfallen (in CCl₄ mit C₆H₁₂). In der XIV b-Fraktion mit Sdp. 90°/0,5 Torr liegen XIV und XIV a angenähert im Verhältnis 1 : 1 vor.

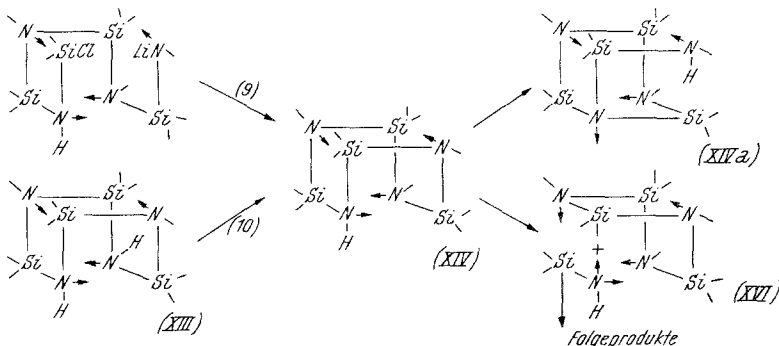
Auch bei Versuchen, gemäß Gl. (10) zu XIV zu gelangen, bildete sich nur das XIV b-Gemisch:



Reaktion (10): Es wurden 29 g XIII in 250 ml Toluol bei 0° 5 Stdn. mit 39 g 15proz. Butyllithiumlösung gerührt, danach 13,1 g Methyljodid in 50 ml Toluol zugetropft, das Reaktionsgemisch 20 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, das LiJ abfiltriert und das Toluol abdestilliert. Eine Fraktionierung des Rückstandes ergab bei 90°/0,5 Torr 7,3 g XIV b.

In einigen Fällen der Rkk. (9) und (9a), in denen bei etwas höheren Drücken (15 Torr) destilliert wurde, erschienen vor XIV b noch geringe Mengen (etwa 2—3 g) Nonamethylcyclotrisilazan (XVI, Schmp. 35°, τ 7,59 und 9,98 [1 : 2] ppm). Auch fiel bisweilen nachträglich aus primär destilliertem XIV b etwas LiCl aus, und Einleiten von NH₃ unter NH₄Cl-Bildung zeigte an, daß nicht alles Ausgangsmaterial umgesetzt bzw. die erste, offenkettige Reaktionsstufe (nach Austritt von 1 LiCl) teilweise mitdestilliert war.

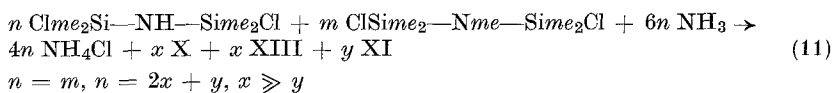
Schema 3: Zur Bildung und Umgruppierung von Undekamethylcyclotetrasilazan XIV (—N ~ Nme, >Si ~ me₂Si)



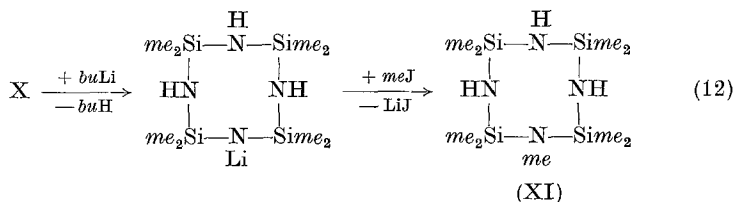
Alle diese Erscheinungen lassen sich aus dem Schema 3 ableiten, in dem das Undekamethylcyclotetrasilazan (XIV) (oder vielleicht bereits seine Vorstufe) aus seiner verzerrten Wannenstruktur heraus unter Ringverengung in die sechsgliedrigen Stufen XIVa und auch XVI übergeht, wobei die freien N-Elektronenpaare ($\sim N \rightarrow$) über Donorbindungen zu den me_2Si -Einheiten die Umgruppierung erleichtern. Sie wird offensichtlich weiterhin durch verbleibende Anteile (evtl. Spuren) von Li-Derivaten [vgl. Rk. (5) sowie ¹⁶] wie durch thermische Effekte stark begünstigt.

6. Nonamethylcyclotetrasilazan (XI)

Da die gemeinsame Ammonolyse von 1,3-Dichlortetramethyl- und 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan gemäß Rk. (11) nur zu einem Gemisch von reichlich Oktamethyl- (X) und symm. Dekamethylcyclotetrasilazan (XIII) neben wenig XI geführt hatte, aus dem die Reinisolierung von XI nicht gelang¹⁵



wandten wir uns im Anschluß der einfachen Metallierung des Oktamethylcyclotetrasilazans (X) mit nachfolgender Methyljodid-Umsetzung zu [Rk. (12)] und erhielten hierbei XI in geringen, aber für weitere Charakterisierungen hinreichenden Ausbeuten:



Reaktion (12): Zu einer Lösung von 58,5 g (0,2 Mol) Oktamethylcyclotetrasilazan (X) in 800 ml *PÄ* tropfen bei -60° unter starkem Rühren 85 g (0,2 Mol) einer 15proz. Butyllithiumlösung in Hexan, wobei bald ein voluminöser weißer Niederschlag ausfällt. Er wird nach 8stdg. Rühren abfiltriert (31 g) und erweist sich der Analyse nach als ein Gemisch des monomeren höhermetallierten X (Ringausbeute etwa 50%; Höhergehalt an Li etwa 30%). Zu diesem weißen, sehr luftempfindlichen Pulver werden in *PÄ*-Suspension (400 ml) 14,8 g (0,1 Mol) Methyljodid in 50 ml *PÄ* bei 20° getropft. Nach 48stdg. Rückflußerhitzen filtriert man LiJ und überschüss. Ausgangsmaterial ab und erhält nach Abdestillieren des Lösungsmittels 28,3 g eines farblosen Öles. Seine Fraktionierung über eine *Vigreux*-kolonne bei 0,1 Torr ergibt bis 70° rund 15 g eines Sublimats, das bei 93° schmilzt und im wesentlichen X mit geringen Anteilen N-methylierter Derivate darstellt,

¹⁶ R. West, Pure appl. Chem. **19**, 291 (1969).

dann folgen bei 70–76° 10,5 g eines Öles, aus dem sich durch Zugabe von wenig *P*Ä 6,8 g (0,022 Mol; 11%) XI abscheiden.

Nonamethylcyclotetrasilazan (XI) kristallisiert in Rhomben, die bei längerem Stehen im Eisschrank zu groben, spröden Kristallkonglomeraten zusammenwachsen und scharf bei 39° schmelzen. In Übereinstimmung mit der Struktur XI sind Analysen, Massen-, IR- und NMR-Spektrum. So erscheint im Massenspektrum der Molekülpeak als parent peak bei $m/e = 306$, und die drei Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums lassen sich den NCH_3 -Protonen bei τ 7,55 (1) sowie den $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen bei τ 9,93 (4) und 9,97 (4) ppm zuordnen (in CCl_4 mit *TMS* als Standard; in Klammern relative Intensität).

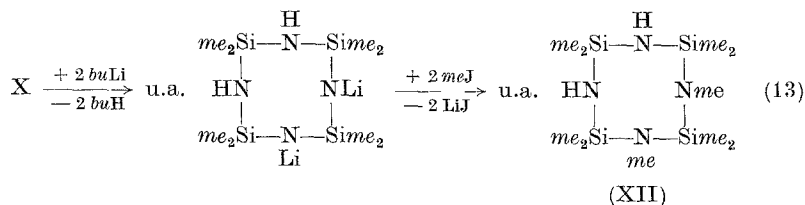
Im IR-Spektrum wurden folgende Banden gemessen (in cm^{-1}) und teilweise zugeordnet: 3400 (ν NH), 2970 s und 2910 m [ν (Si)CH], 2824 w [ν (N)CH], 1415 w ($\delta_{\text{as}}\text{SiCH}_3$), 1257 vs ($\delta_{\text{s}}\text{SiCH}_3$), 1185 vs [δ (Si_2)NH], 1080 s (ν CN), 940 vs und 900 m ($\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$), 855 w, 814 s und 774 m (ρ SiCH_3), 683 m und 656 w ($\nu_{\text{s}}\text{SiC}_2$).

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Si}_4$ (XI)	Molgew.	%C	%H	%N	%Si
	ber. 306,72	35,23	9,86	18,27	36,64
	gef. 301 ^a	35,29	9,28	18,05	35,67

^a Kryoskopisch in Benzol.

7. Unsymmetrisches Dekamethylcyclotetrasilazan (XII)

Zur Synthese dieser Verbindung sahen wir keinen anderen Weg als die zweifache Metallierung des Oktamethylcyclotetrasilazans (X) und die nachfolgende Umsetzung mit Methyljodid, obwohl wir uns bewußt waren, daß hierbei nicht nur das symmetrische Analogon XIII, sondern infolge wechselnder Metallierungen (ein- bis dreifach) auch XI und XIV und über Ringverengungen (vgl. Schema 3) viele weitere Konkurrenzprodukte entstehen würden. Die Isolierung von XII erfolgte dementsprechend nur in sehr geringer Ausbeute und ist selbst dann als Zufall zu betrachten, da XII mit 96° denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsprodukt X und das symmetrische Isomere XIII besitzt.



Reaktion (13): 58,2 g (0,2 Mol) X in 500 ml *P*Ä, dazu bei 20° 170 g (0,4 Mol) einer 15proz. Butyllithium-Lösung in Hexan langsam zutropfen, wobei ein Niederschlag fällt; Suspension 8 Stdn. rühren, Niederschlag (44,3 g eines weißen, luftempfindlichen Pulvers) unter N_2 abfiltrieren, dann

in 400 ml $P\ddot{A}$ suspendieren, 41,5 g (0,28 Mol) Methyljodid in 50 ml $P\ddot{A}$ zutropfen, 60 Stdn. zum Rückfluß erhitzen, Niederschlag (34 g LiJ + nicht-umgesetztes Li-Derivat) abfiltrieren, $P\ddot{A}$ abdestillieren, zurückbleibendes farbloses, später erstarrendes Öl bei 0,6 Torr über eine *Vigreux*-Kolonne mehrere Stdn. auf 70° erwärmen, Sublimat (9,3 g, vornehmlich X) aus Kühler und Kolonne herauschmelzen, flüssig gewordenen Destillationsblaseninhalt (4,3 g) weiter fraktionieren, die nach einer Fraktion 68—98°/0,8 Torr (2,6 g) bei 99—102°/0,8 Torr folgende Fraktion mit wenig $P\ddot{A}$ versetzen. Es kristallisieren 1,3 g (2%) XII in Form weicher, farbloser Nadeln.

Asymmetrisches Dekamethylecyclotetrasilazan (XII) schmilzt scharf bei 96°. Es unterscheidet sich von X durch das Massenspektrum (Molekülpeak $m/e = 320$), von XIII durch das 1H -NMR-Spektrum: Besitzt XIII nur ein einziges Si-Methylprotonensignal, so finden sich bei XII deren drei im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1, bei τ 9,90, 9,96 und 10,00 ppm. Das N-Methyl-Protonensignal liegt bei 7,59 ppm (relative Intensität 1; in CCl_4 mit Cyclohexan als Standard). Im IR-Spektrum finden sich charakteristische Banden (in cm^{-1}) bei 3392 w (ν NH), 1175 s [δ (Si_2)NH], 1073 s (ν CN), 932 vs und 910 m ($\nu_{as}SiNSi$).

$C_{10}H_{32}N_4Si_4$ (XII)	Molgew.	%C	%H	%N	%Si
ber.	320,72	37,45	10,06	17,47	35,02
gef.	314 ^a	38,0	9,6	16,8	35,4

^a Kryoskopisch in Benzol.

8. Rückblick

Alle Versuche, zu Achtringsystemen zu gelangen, die a) nur aus R_2Si - und NH- bzw. NR-Einheiten oder auch b) aus partiellen R_nEl - an Stelle von R_2Si - bzw. partiellen O- an Stelle von NR-Einheiten bestehen, führten zu diesen Systemen in mittlerer bis sehr mäßiger Ausbeute^{1, 6-9, 11, 17-18}. Die symmetrischen Verbindungen innerhalb dieser Achtringsysteme bildeten sich dabei leichter und erwiesen sich auch thermisch und katalytisch als stabiler. Bemerkenswert ist die auffallende Tendenz der Achtringsysteme, unter Ausbildung von Seitenketten oder auch durch Abspaltung einer zweigliedrigen Baueinheit (vgl. die Beispiele in Schema 3) in entsprechende Sechtringsysteme überzugehen. Offensichtlich ist der Energiegewinn durch zusätzliche ($p \rightarrow d$)- π -Bindungen in den kubanähnlichen Strukturen der verzerrten Wannenform der Achtringsysteme geringer als in den weitgehend planar gebauten Sechtringsystemen.

¹⁷ U. Wannagat, L. Gerschler und H. J. Wismar, Mh. Chem. (im Druck; SiN 97).

¹⁸ U. Wannagat und L. Gerschler (SiN 93). Inorg. Nuclear Chem. Letters 7, 285 (1971).

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung mit Sachmitteln, den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Bereitstellung von Dimethyldichlorsilan, und der Wacker-Chemie, Werk Burghausen, für die Überlassung von Okta-methylcyclotetrasiloxan als Ausgangsmaterial für α,ω -Dichlorsiloxane.