

Si-methyl- und -chlorsubstituierte Disilazane

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-
Verbindungen, 95. Mitt.¹

Von

Ulrich Wannagat², Joachim Herzig, Peter Schmidt
und Manfred Schulze³

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Braunschweig

(Eingegangen am 29. März 1971)

*Si-Methyl- and Chlorosubstituted Disilazanes. Chemistry of
Silicon-Nitrogen Compounds, XCV*

The hitherto unknown methylchlorosilazanes $\text{Cl}_2\text{meSi-NH-Sime}_3$ (IV), $\text{Cl}_2\text{meSi-NH-SimeCl}_2$ (VII), $\text{Cl}_3\text{Si-NH-Sime}_2\text{Cl}$ (VIII) and $\text{Cl}_3\text{Si-NH-SimeCl}_2$ (IX) (Scheme 1) were prepared (equ. 6—11), characterized by their properties (Table 1) and transformed into the derivatives XI—XIII.

Es wurden die bisher unbekanntenen Methylchlorosilazane (IV), (VII), (VIII) und (IX) dargestellt (Rkk. 6—11), charakterisiert (Tab. 1) und in einige Derivate (XI—XIII) übergeführt.

Einführung

In der Reihe der Si-methyl- und chlorsubstituierten Disilazane $\text{me}_n\text{Cl}_{6-n}\text{Si}_2\text{NH}$ lassen sich 10 verschiedene Verbindungen ableiten (Schema 1, I—X). Sie interessierten im Hinblick auf spektroskopische Fragestellungen⁴.

¹ 94. Mitt.: U. Wannagat und E. Bogusch, Mh. Chem. **102**, 1806 (1971).

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

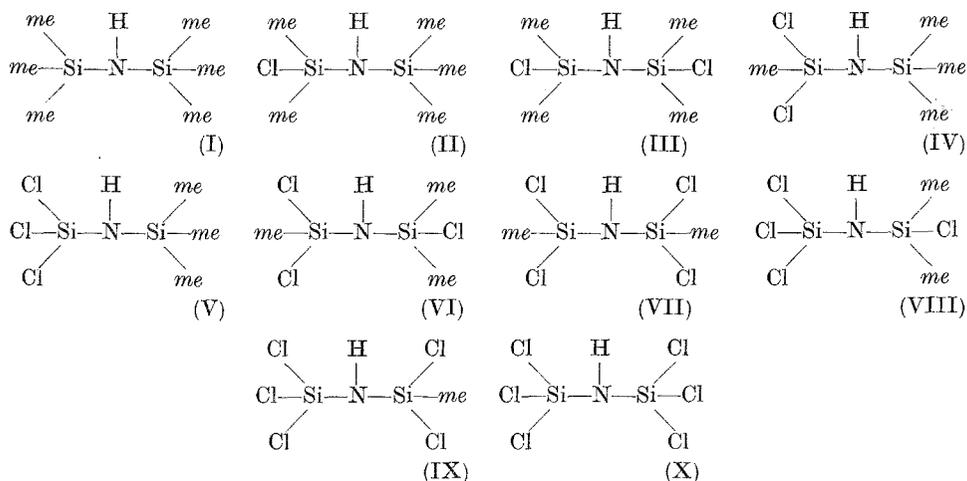
³ Mit Auszügen aus den Diplomarbeiten a) J. Herzig (1966) und b) P. Schmidt (1966) sowie der Dissertation M. Schulze (1968), alle Techn. Universität Braunschweig.

⁴ H. Bürger, Mh. Chem. **97**, 869 (1966); H. Bürger und K. Burczyk, Spectrochim. Acta **25 A**, 1891 (1969).

I⁵, II⁶ und V⁷ waren bereits bekannt. III^{1, 8} und X⁹ wurden in unserem Arbeitskreis dargestellt und an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

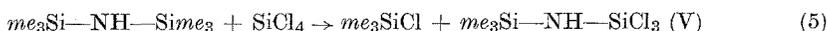
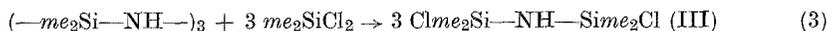
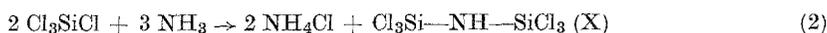
An dieser Stelle berichten wir über die erstmalige Synthese von IV, VII, VIII und IX. Die Darstellung von VI steht noch aus.

Schema 1: Si-methyl- und/oder chlosubstituierte Disilazane



Zur Darstellung der Methyl/chlor-disilazane I—X

Die Darstellung der bekannten Methylchlordisilazane erfolgte durch Ammonolyse von Chlorsilanen (Rkk. 1—2), durch Silylsplaltung von Cyclosilazanen (Rk. 3) oder durch Silylgruppenaustausch in bereits gebildeten Disilazanen (Rkk. 4—5):



Die bisher noch nicht bekannten Methylchlordisilazane erhielten wir auf ähnlichen Wegen

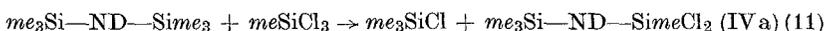
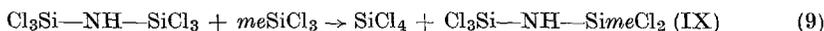
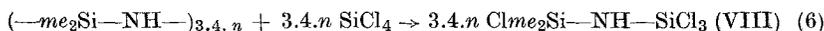
⁵ R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

⁶ J. Silbiger und J. Fuchs, Inorg. Chem. **4**, 1371 (1965).

⁷ W. Simmler, Dissertation Univ. München 1956; H. Große-Ruyken und K. Schaarschmidt, Chem. Techn. **11**, 451 (1959).

⁸ U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, Mh. Chem. **95**, 801 (1964).

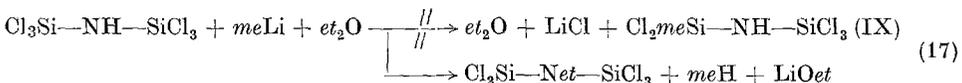
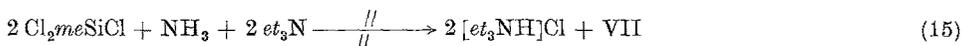
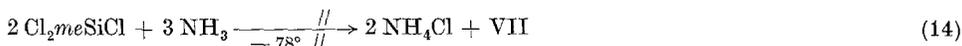
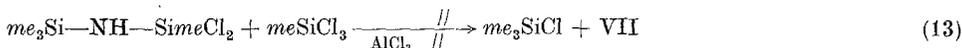
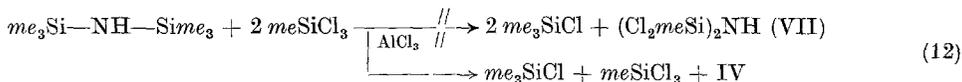
⁹ U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt und M. Schulze, Z. anorg. allgem. Chem. **381**, 288 (1971).



Dabei liefen Rk. (7), (8) und (9) mit sehr geringen, Rk. (6) mit mäßigen (10–25%), Rk. (11) mit befriedigenden und Rk. (10) mit sehr guten (80%) Ausbeuten ab.

Im Falle der Rk. (9) konnte die Hauptmenge des Reaktionsproduktes IX nicht vom Ausgangsprodukt X getrennt werden. Bei den Silyl-umgruppierungen stellen sich offensichtlich reversible Gleichgewichte ein; sie scheinen nur dann zu besseren Reaktionsausbeuten zu führen, wenn sich daneben Trimethylchlorsilan bildet. Zum anderen lassen sich die Disilazane dieser Systeme einigermaßen erfolgreich nur dann destillativ trennen, wenn sie im Cl-Gehalt stark differieren.

Ergebnislos blieben die folgenden Reaktionsansätze:



Hierbei überraschte vor allem der unerwartete Ablauf der Rk. (17). Über ihn wird an anderer Stelle ausführlich berichtet¹⁰.

Silbiger et al.¹¹ erhielten etwas später (vgl.^{3a}) gemäß Rk. (12) VII in einer Ausb. von 65% (Sdp. 42°/0,1 Torr).

Eigenschaften der neu dargestellten Methylchlordisilazane

Die wichtigsten physikalischen Daten der neu dargestellten Methylchlorsilane und ihrer Reaktionsprodukte — Schmelzpunkt, Siedepunkt,

¹⁰ U. Wannagat, W. Bolling, P. Schmidt und H. Bürger, Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹¹ J. Silbiger, J. Fuchs und N. Gesundheit, Inorg. Chem. 6, 399 (1967).

Brechungsindex, Dichte, Molrefraktionen nach *Lorentz—Lorenz* (MR_L) und *Eisenlohr* (MR_E) wie chemische Verschiebungen — finden sich in Tab. 1.

Tabelle 1. Physikalische Daten der neu dargestellten Methylchlordisilazane und ihrer Reaktionsprodukte

Nr.	Schmp., °C	Sdp., °C Torr	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_L ber.	MR_E (gef)	τ (ppm) ^a Si(CH ₃)	N(CH ₃)
IV	~— 45	64	20	1.4351	1.0327	50.67 (51.10)	293.5 (291.0)	9.88 (3) 9.67 (1)
VII		84	29	1.4575	1.3201	49.73 (50.01)	357.6 (354.1)	9.12 (2)
VIII	— 34	174 57	760 10	1.4542	1.3205	49.73 (49.87)	357.6 (353.5)	9.41 (2) ^b
IX		73	10					
XI		222 72	760 2	1.4582	1.0694	66.08 (66.46)	380.4 (379.6)	9.55 (2) ^c 7.44 (4)
XII		67	5	1.4334	0.8552	66.96 (66.76)	316.4 (314.2)	9.92 (1) 7.48 (4) 9.89 (3)
XIII	— 75	88	3	1.4382	1.0259	54.91 (54.33)	317.5 (310.3)	9.96 (3) 9.99 (1)

^a 5% in Cyclohexan, ^b 30% in Cyclohexan, ^c J ¹H²⁹Si = 7.3 Hz.

Soweit die einzelnen Daten vorliegen (sie sind leider nicht lückenlos), erkennt man mit steigendem Cl-Gehalt von I bis X hin einen Anstieg der Siedepunkte (abgesehen von dem Abfall von IX auf X), Brechungsindices und Dichten, wobei die Werte der einzelnen Vertreter innerhalb der Isomerenpaare III/IV und VII/VIII nahe beieinander liegen.

Die Strukturbeweise erfolgten über die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1), Elementaranalysen (Tab. 2) sowie die zum Teil bereits anderweitig beschriebenen IR- und *Ramanspektren*⁴. Ihre charakteristischen Schwingungen liegen in cm⁻¹ [(*R*) = *Ramanwerte*] für ν NH bei 3358 s, 3363 m (*R*) (IV), 3333 s, 3350 m (*R*) (VII) und 3350 m, 3359 s (*R*) (VIII), für δ (Si₂)NH bei 1192 vs (IV), 1205 vs (VII), 1150 vs (VIII), für ν_{as} SiNSi bei 965 vs (IV), 966 vs (VII), 968 vs, 969 w (*R*) (VIII) und für ν_s SiNSi bei 599 m, 596 vs (*R*) (IV), 676 w, 676 s (*R*) (VII) sowie 652 s, 651 s p (*R*) (VIII).

Die Verbindungen I bis X sind farblose, wasserklare Flüssigkeiten. Sie beginnen schon bei geringem Cl-Gehalt (ab III) an der Luft zu rauchen und sind dann sehr hydrolyseempfindlich. Mit Wasser oder Methanol zersetzen sie sich unter Zischen (außer I) in lebhafter Reaktion. Mit inerten Lösungsmitteln (Petroläther, Benzol oder Diäthyläther) mischen sie sich unbegrenzt.

Die physikalischen Daten von XI—XIII sind in Tab. 1 niedergelegt. Ihre Struktur geht aus Elementaranalysen (Tab. 2), $^1\text{H-NMR-}$ (Tab. 1) und IR-Spektren eindeutig hervor. Die für das Disilazan-Gerüst charakteristischen Schwingungen (in cm^{-1}) finden sich für νNH bei 3356 m, 3363 m (*R*) (XI), 3356 w (XII), 3339 s (XIII), für $\delta (\text{Si}_2)\text{NH}$ bei 1181 vs (XI), 1182 vs (XII), 1195 vs (XIII), für $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ bei 956 vs (XI), 935 vs (XII), 963 vs (XIII) sowie für $\nu_{\text{s}}\text{SiNSi}$ bei 636 m, 632 s p (*R*) (XI), 574 w (XII) und 534 m (XIII).

XI, XII und XIII sind farblose Flüssigkeiten. XII riecht schwach nach Dimethylamin, XIII nach Isocyan säure. XI neigt zur Zersetzung und färbt sich schon bei geringem Feuchtigkeitszutritt gelblich. Mit Wasser reagiert es unter Zischen zu $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$, $(-\text{me}_2\text{SiO}-)_n$, NH_4Cl , $[\text{me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ und me_2NH . Von HCl wird es zu me_2SiCl_2 , SiCl_4 , NH_4Cl und $[\text{me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ gespalten. XII ist dagegen bei $\text{pH} > 7$ so gut wie gar nicht hydrolyseempfindlich und wird von Wasser nur langsam zu $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$, $(\text{meSiO}_{3/2})_n$, me_2NH und NH_3 abgebaut. XIII reagiert wieder stürmisch mit Wasser oder Alkohol unter Bildung fester weißer Massen; bei geringem Feuchtigkeitseinfluß beginnt es sich zu trüben.

Alle drei Verbindungen lösen sich gut in inerten organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Benzol, Diäthyläther oder Tetrachlorkohlenstoff.

XI und XII zersetzen sich bei Destillationen unter Normaldruck, wobei sich bei XI Dimethylammoniumchlorid abscheidet, lassen sich jedoch bei vermindertem Druck einwandfrei destillieren. Während XII in abgeschlossenen Ampullen bei Raumtemperatur unverändert aufbewahrt werden kann, stellt man XI tunlichst in einen Gefrierschrank. XIII polymerisiert bei längerem Stehen zu einer weißen, halbfesten Masse. XI und XII erstarren bei stärkerem Abkühlen nur glasartig.

Unser Dank gilt den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan und Trimethylechlorsilan, sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

1.1-Dichlor-1.3.3.3-tetramethyl-disilazan (IV)

(Rk. 10). 161 g (1 Mol) Hexamethyldisilazan und 225 g (1.5 Mol) Methyltrichlorsilan wurden 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, danach die erhaltene klare Lösung bei 20 Torr über eine Widmer-Kolonne destilliert. Auf 168 g eines Gemisches aus überschüss. Methyltrichlorsilan und gebildetem Trimethylechlorsilan (IR, Gasspektrum) folgten bei 64° 169 g (84%) IV. Zurückblieb eine geringe Menge eines weißen Rückstandes.

1.1-Dichlor-1.3.3-tetramethyl-N-deutero-disilazan (IV a)

(Rk. 11). Zu 7.4 g (0.046 Mol) N-Deutero-hexamethylidisilazan wurden durch eine Gummidichtung hindurch 11.3 g (0.076 Mol) Methyltrichlorsilan gespritzt. 14stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Fraktionierung über eine Mikrodestillationsapparatur ergaben 3.1 g (34%) IV a.

1.1.3.3-Tetrachlor-1.3-dimethyl-disilazan (VII)

(Rk. 7). 80 g (0.5 Mol) Hexamethylidisilazan wurden mit 167 g (1.2 Mol) Methyltrichlorsilan sowie einer Spatelspitze $AlCl_3$ 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die anfangs klare Lösung etwas trübte. Nach Abdestillieren der leichter flüchtigen Bestandteile bei 20 Torr begann die verbliebene Flüssigkeit bei 3—5 Torr ab 80° stark zu sieden, bei 110° destillierten wenige Milliliter einer milchig-trüben Flüssigkeit, ab 140° setzten sich im Kühler weiße Produkte ab. Zu der gebildeten halbfesten Masse wurden erneut 100 ml Methyltrichlorsilan zugegeben. Nach 14stdg. Rückflußerhitzen und anschließender frakt. Destillation konnten schließlich 11.7 g (10%, bezogen auf eingesetztes Hexamethylidisilazan) VII erhalten werden.

Tabelle 2. Analysen der neu dargestellten Methylchloridisilazane und ihrer Reaktionsprodukte

Nr.	Summenformel	ber. Mol- gef. gew. ^a	%C	%H	%Cl	%N	%Si
IV	$C_4H_{13}Cl_2NSi_2$	202.25	23.76	6.48	35.06	6.93	27.77
		200	23.82	6.17	35.49	7.00	27.28
VII	$C_2H_7Cl_4NSi_2$	243.09	9.88	2.90	58.29	5.76	23.11
		231	9.89	2.85	58.21	5.88	22.94
VIII	$C_2H_7Cl_4NSi_2$	243.09	9.88	2.90	58.29	5.76	23.11
		238	9.93	2.95	58.42	5.86	23.03
IX	$CH_4Cl_5NSi_2$	263.5			67.27	5.32	21.32
		257			69.60	5.33	20.64
XI	$C_6H_{19}Cl_2N_3Si_2$	260.34	27.68	7.35	27.24	16.14	21.58
		248	27.88	7.55	27.12	16.10	21.24
XII	$C_8H_{25}N_3Si_2$	219.00	43.85	11.41	—	19.19	25.55
		223	43.20	10.96	—	19.10	24.61
XIII	$C_6H_{13}O_2N_3Si_2$	215.23	33.49	6.05	—	19.53	26.03
		209	32.98	6.38	—	19.12	25.08

^a Ebullioskopisch in Diäthyläther.

1.1.1.3-Tetrachlor-3.3-dimethyl-disilazan (VIII)

(Rk. 6a). Zu 79 g (0.36 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan tropfen bei Anwesenheit einer Spatelspitze Ammoniumsulfat unter starkem Rühren 276 g (1.625 Mol) $SiCl_4$. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 9 Stdn. unter Rückfluß. Die zunächst klare Lösung wird nach 2 Stdn. infolge Ausscheidung von NH_4Cl trübe. Man destilliert zuerst überschüss. $SiCl_4$ bei 760 Torr ab und fraktioniert dann den Rückstand durch Vakuumdestillation über eine Widmer-Kolonne. Es fallen 64.8 g (25%) VIII an, die noch durch etwa 10% III verunreinigt sind. Die endgültige Trennung von III erfolgte gaschromatographisch.

(Rk. 6b). Weitgehend analog bildeten sich aus 69 g (0.244 Mol) Oktamethylcyclotetrasilazan und 242 g (1.425 Mol) SiCl_4 in 26 Stdn. bei 120° 61.5 g (26%) VIII, geringfügig durch III verunreinigt.

(Rk. 6c). Bei den Darstellungsmethoden der Rkk. (6a) und (6b) erhält man bei der Vakuumdestillation einen polymeren Rückstand der Zusammensetzung 13.8% C, 4.3% H, 41.5% Cl, 11.7% N und 27.5% Si. Erhitzt man 244 g dieses Rückstandes 28 Stdn. mit 126 g SiCl_4 zum Rückfluß, so wird er bereits nach 1—2 Stdn. dünnflüssiger, und nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten SiCl_4 erhält man bei $56\text{—}57^\circ/10$ Torr 36.9 g (10%) VIII, und zwar ohne jede Beimengung von III.

1.1.1.3.3-Pentachlor-3-methyl-disilazan (IX)

(Rk. 8). 200 g eines Rückstandes, der bei der Synthese von Hexachlordisilazan entstanden⁸, von diesem durch Erwärmen im Vak. befreit war und die angenäherte Zusammensetzung $\text{Cl}_2\text{SiNH}/2\text{NH}_4\text{Cl}$ besaß, wurde mit einem Überschuß (150 g) von Methyltrichlorsilan 26 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des verbliebenen Methyltrichlorsilans tropfte beim Erwärmen auf 100° im Ölpumpenvakuum (1 Torr) eine klare Flüssigkeit in die mit Methanol/Trockeneis gekühlte Vorlage. Ihre fraktionierte Destillation ergab bei $73\text{—}74^\circ/10$ Torr 3.5 g (1.5%) IX.

1.3-Dichlor-1.1-bis(dimethylamino)-3.3-dimethyl-disilazan (XI)

(Rk. 18). Innerhalb 90 Min. leitet man 18.3 g (0.4 Mol) Dimethylamin, in einer Kühlfalle vorkondensiert, durch eine Lösung von 48.6 g (0.2 Mol) VIII und 40.5 g (0.4 Mol) Triäthylamin in 600 ml *P*Ä. Das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch eine Vakuumdestillation fraktioniert. Es fallen so 21 g (40%) XI an.

1.1-Bis(dimethylamino)-1.3.3.3-tetramethyl-disilazan (XII)

(Rk. 19). In eine Lösung von 40.4 g (0.2 Mol) IV in 400 ml *P*Ä wurde unter Rühren innerhalb 2 Stdn. Dimethylamin bis zur Sättigung eingeleitet, wobei Dimethylammoniumchlorid ausfiel und sich das Gemisch bis zum Sieden erwärmte. Nach Kühlen auf -20° , Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum ergab eine fraktionierte Destillation bei 5 Torr 35.3 g (80%) XII.

1.1-Bis(N-cyanato)-1.3.3.3-tetramethyl-disilazan (XIII)

(Rk. 20). In eine Aufschlämmung von 32 g (0.214 Mol) Silbercyanat in 80 ml Benzol wurden unter Rühren 20.2 g (0.1 Mol) IV mit einer Injektionspritze in einem Schuß zugefügt. Der Reaktionskolben war zum Schutz gegen Lichteinwirkung mit Aluminiumfolie umhüllt. Nach 1stdg. Rückflußerhitzen wurde unter N_2 filtriert, das Benzol abdestilliert und schließlich XIII bei $87\text{—}89^\circ/3$ Torr in einer Ausb. von 16.2 g (78%) erhalten.