

Substituierte N,N'-Bis(silyl)-cyclodisilazane

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-
Verbindungen, 96. Mitt.¹

Von

Ulrich Wannagat², Erich Bogusch und Peter Geymayer³

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 29. März 1971)

Substituted N,N'-Bis(silyl)-cyclodisilazanes (Chemistry of Silicon-nitrogen Compounds, XCVI)

Cleavage of cyclotri- and -tetrasilazanes with hydrogen halides or with dimethyldihalogenosilanes (scheme 1; equ. 7 and 8) and the intermolecular condensation of 1,3-dihalogenotetramethyldisilazanes by pyrolysis, in the presence of triethylamine, or with cyclosilazanes (equ. 11, 12), lead to the N,N'-bis-(dimethylhalogenosilyl)-tetramethylcyclodisilazanes (I—III), which can be transformed via equ. 13, 14, 20 (scheme 2) and 21 into numerous derivatives (IV—XIII).

Die Spaltung von Cyclotri- und -tetrasilazanen mit Halogenwasserstoff oder mit Dimethyldihalogenosilan (Schema 1, Rkk. 7 und 8) und die intermolekulare Kondensation von 1,3-Dihalogenotetramethyldisilazanen durch Pyrolyse bzw. mit Triäthylamin oder auch mit Cyclosilazanen (Rkk. 11, 12) führt zu den N,N'-Bis(dimethylhalogenosilyl)-tetramethyl-cyclodisilazanen (I—III). Diese können über die Rkk. 13, 14—20 (Schema 2) und 21 in zahlreiche Derivate (IV—XIII) übergeführt werden.

1. Vorbemerkung

Die nachfolgend abgehandelte Umsetzung von Cyclotri- und -tetrasilazanen mit Dichlorsilanen zu N,N'-Bis(silyl)-cyclodisilazanen wurde in unserem Grazer Arbeitskreis zu Beginn des Jahres 1965 von U. W. und E. B. entdeckt. Gleichzeitig und unabhängig davon fand diese überraschende

¹ 95. Mitt.: U. Wannagat, J. Herzig, P. Schmidt und M. Schulze, Mh. Chem. **102**, 1817 (1971).

² Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig (Germany), Pockelsstraße 4, Inst. für Anorg. Chem. der TU.

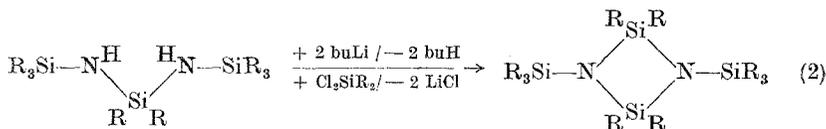
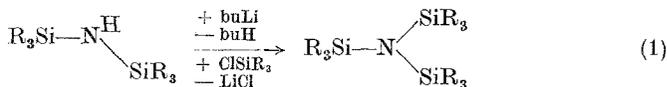
³ a) Mit Auszügen aus der Dissertation E. Bogusch, Techn. Hochschule Graz 1966, und b) nach Arbeiten von P. Geymayer am Inst für Anorg. Chem. der Techn. Hochschule Graz, Sommer 1965.

Reaktion der aus demselben Arbeitskreis hervorgegangene *P. G.*⁴ bei seinem Gastaufenthalt an der Harvard University auf. Der eine von uns (*U. W.*) trug die neuen Ergebnisse auf einer Sitzung des Ortsverbands der Gesellschaft Deutscher Chemiker in München, Mai 1965, sowie in einem Plenarvortrag beim 1. Internationalen Symposium für Organosiliciumchemie in Prag, September 1965, vor. Sie wurden jeweils in Kurzform in der Angewandten Chemie⁵ (1965) und in Pure applied Chemistry⁶ (1966) niedergelegt. Durch die schriftliche Fassung der Dissertation *E. B.*^{3a} (1966) sowie die eingehende Behandlung der Schwingungsspektren der neu dargestellten Verbindungen⁷ (1967) glaubten wir unsere Priorität genügend abgesichert, um über die betreffenden Entdeckungen im Rahmen des Gesamtkomplexes der 1,3-Dihalogendisilazane zu einem späteren Zeitpunkt ausführlicher zu berichten (94. bis 98. Mitt. der Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen⁸).

1966 behandelten *Breed*, *Budde* und *Elliott*⁹ in Kurzform, 1970 *Breed*, *Elliott* und *Wiley*¹⁰ ausführlicher denselben Themenkreis. Auch *Silbiger* et al.¹¹ (1967) sowie *Fink*¹² (1968) vollzogen die Nachentdeckung unserer früheren Ergebnisse.

2. Einführung

Die Substanzklasse der Tris(silyl)amine wurde im Arbeitskreis *Wannagat*¹³, die der Cyclodisilazane von *Fink*¹⁴ erschlossen. Sowohl die



⁴ *P. Geymayer* und *E. G. Rochow*, *Angew. Chem.* **77**, 618 (1965); *Internat. Edit.* **4**, 592 (1965).

⁵ *U. Wannagat*, *Angew. Chem.* **77**, 626 (1965); *Internat. Edit.* **4**, 438 (1965).

⁶ *U. Wannagat*, *Pure appl. Chem.* **13**, 263 (1966).

⁷ *H. Bürger*, *E. Bogusch* und *P. Geymayer*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **349**, 124 (1967).

⁸ *U. Wannagat* et al., *Mh. Chem.* **102**, 1806, 1817, 1825, 1834, 1844 (1971).

⁹ *L. W. Breed*, *W. L. Budde* und *R. L. Elliott*, *J. organometal. Chem.* [Amsterdam] **6**, 676 (1966).

¹⁰ *L. W. Breed*, *R. L. Elliott* und *J. C. Wiley, Jr.*, *J. organometal. Chem.* [Amsterdam] **24**, 315 (1970).

¹¹ *J. Silbiger*, *J. Fruchs* und *N. Gesundheit*, *Inorg. Chem.* [Washington] **6**, 399 (1967).

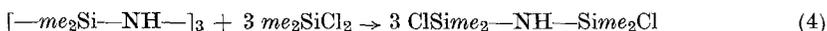
¹² *W. Fink*, *Helv. chim. Acta* **51**, 978, 1011 (1968).

¹³ *U. Wannagat*, *Angew. Chem.* **71**, 574 (1959); *Fortschr. chem. Forsch.* **9**, 102 (1967).

¹⁴ *W. Fink*, *Angew. Chem.* **73**, 736 (1961); **78**, 803 (1966).

Tris(silyl)amine als auch die mit ihnen nahe verwandten N,N'-Bis(silyl)-cyclodisilazane waren bis dahin praktisch ausschließlich über die (recht kostspieligen) metallierten Silylamine synthetisiert worden (Rkk. 1, 2).

Im Rahmen einer größeren Untersuchungsreihe zur gezielten Spaltung von Cyclotri- und -tetrasilazanen^{5, 15, 16} hatten wir mit Chlorwasserstoff oder auch mit Dimethyldichlorsilan die bis dahin unbekannten 1,3-Dichlordisilazane darstellen können (Rkk. 3, 4):



Wir hofften, Rk. (3) auf Jodwasserstoff übertragen zu können (Gl. 5)



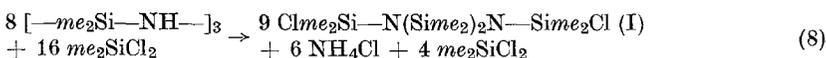
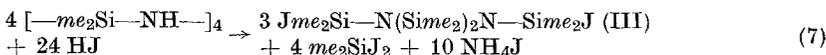
oder auch in Analogie zu Rk. (4) mit einem Unterschuß an Dimethyldichlorsilan zu längeren SiN-Ketten zu gelangen (Gl. 6):



In beiden Fällen verliefen aber die Reaktionen völlig unerwartet unter Ausbildung der Tris(silyl)amin-Struktur der N,N'-Bis(silyl)-cyclodisilazane.

3. Zur Bildung der N,N'-Bis(dimethylhalogensilyl)-tetramethylcyclodisilazane

Anstatt nach Gl. (5) und (6) setzten sich die Reaktionspartner gemäß Rkk. (7) und (8) in hohen Ausbeuten zu den Cyclodisilazanen I und III um:



Ohne vorherige Metallierungsreaktionen hatten Si₃N-Strukturen bisher nur im Falle von —H₂Si-, nicht jedoch von —me₂Si-Einheiten aufgebaut werden können¹³.

Verbindung I als wichtiges difunktionelles Cyclodisilazan war bis dahin⁵ unbekannt und zur gleichen Zeit von *Fink*¹⁷ (auf wesentlich umständlicherem Weg) aus Dilithiumhexamethylecylotrisilazan und Dimethyldichlorsilan (Rk. 9) in offensichtlich nicht ganz reinem Zustand (Schmp. 59–60°) sowie von *Geymayer* und *Rochow*⁴ bei der Umsetzung von 1,3-Dichlortetramethyldisilazan mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (Rk. 10) erhalten worden.

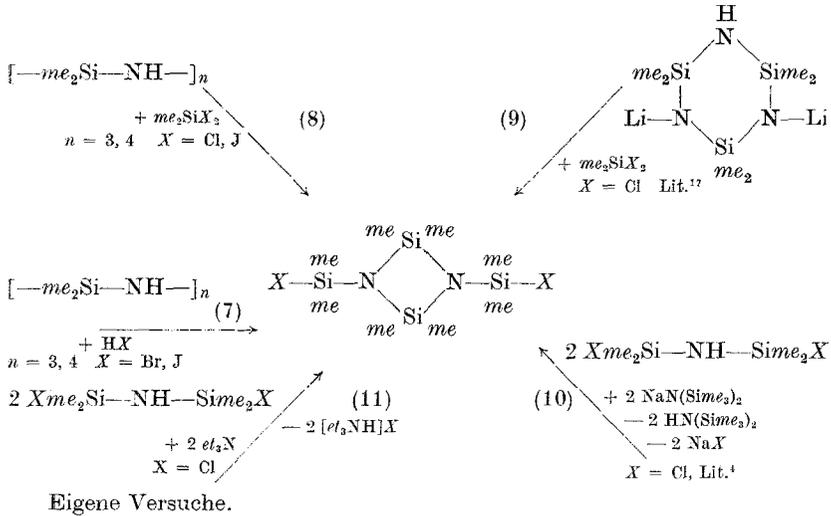
¹⁵ U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, Mh. Chem. **95**, 801 (1964).

¹⁶ U. Wannagat und E. Bogusch, Mh. Chem. **102**, 1806 (1971).

¹⁷ W. Fink, DAS 1187615 vom 25. Febr. 1965.

Reaktion (8) ließ sich auf $[-me_2Si-NH-]_4$ einerseits und auf me_2SiJ_2 andererseits übertragen. Ebenso konnte bei Rk. (7) mit HBr anstelle von HJ neben viel 1,3-Dibromtetramethyldisilazan¹⁶ die Bildung von $Brme_2Si-N(Sime_2)_2N-Sime_2Br$ (II) beobachtet werden.

Schema 1. Bildungswege zu N,N'-Bis(dimethylhalogensilyl)-tetramethyl-cyclodisilazanen (Stand 1965)



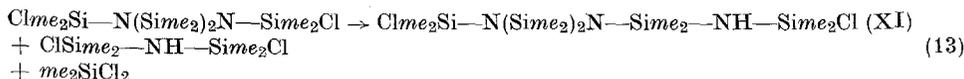
Die in Schema 1 zusammengestellten Reaktionswege zu den N,N'-Bis(dimethylhalogensilyl)-cyclodisilazanen machten wahrscheinlich, daß diese Substanzklasse über primär entstandenes 1,3-Dihalogendisilazan unter Austritt von Halogenwasserstoff gebildet wird:



Als HX-Fänger dienen dabei im Falle der Rk. (7) wie der Rk. (8) überschüssige $-me_2Si-NH$ -Einheiten ($+ 3 HX \rightarrow me_2SiX_2 + NH_4X$), im Falle der Rk. (10) zugesetztes Natrium-bis(trimethylsilyl)amid. Entsprechende Wirkung erwarteten wir auch von Trialkylaminen. Dies war in der Tat der Fall; die Rk. (11) lief mit hohen Ausbeuten ab.

Ähnlich wirkte der Zusatz von $[-me_2Si-NH-]_3$, und auch bei Pyrolyseversuchen ließ sich 1,3-Dichlortetramethyldisilazan in Ausbeuten bis zu 50% in I überführen, wobei das entstehende HCl durch überschüssiges Ausgangsmaterial abgefangen wurde.

Als Folgeprodukt in den Reaktionen nach (8) bzw. (12) konnte Verbindung XI isoliert werden:



Die genaue Konstitution einer weiteren Verbindung (XII) mit der wahrscheinlichen Summenformel $\text{me}_{14}\text{Cl}_2\text{Si}_7\text{N}_4$ konnte nicht einwandfrei ermittelt werden.

4. Eigenschaften, Struktur und Reaktionen der N,N'-Bis-(dimethylhalogensilyl)-tetramethyl-cyclodisilazane I—III und ihrer Derivate

Die Titelverbindungen I—III und ihre Derivate IV—XI sind bei Raumtemperatur feste oder auch flüssige, (bis auf das gelbe III) farblose Verbindungen. Die Halogenderivate sind feuchtigkeitsempfindlich, die übrigen werden erst durch Säuren, Alkohole oder Chlorwasserstoff gespalten. In inerten Lösungsmitteln wie Petroläther oder Benzol sind sie mehr oder minder gut löslich. Ihre Schmelzpunkte, Siedepunkte, Brechungsindices und Dichten können Tab. 1 entnommen werden.

Tabelle 1. Physikalische Daten der erstmalig dargestellten N,N'-Bis(silyl)-cyclodisilazane I—XII

Lfd. Nr.	Schmp., °C	Sdp., °C Torr	n_{D}^{20}	D_4^{20}	MR_L		MR_E	
					ber.	gef.	ber.	gef.
I	69—70	116 10						
II	96—97							
III	108—109							
IV	—10	62 0,2	1,4340	0,9356	89,81	89,82	467,5	462,8
V	36							
VI	—2/—3	122 10	1,4508				473,7	465,3
VII	1—2	135 10	1,4518				512,2	506,4
VIII	39	91 10						
IX		95 0,06	1,4504	0,8743	116,2	115,3	548,9	543,8
X		73 10	1,4308				385,8	375,9
XI		95 0,1	1,4590	1,0198	109,1	108,8	598,2	590,6
XII	30	135/ 0,1	1,4658 ^a	1,0178 ^a	146,0	145,3		
		140						

^a Unterkühlte Schmelze.

Die Konstitution der Verbindungen geht zweifelsfrei aus den Molekulargewichten, Elementaranalysen (Tab. 4), Molrefractionen nach

Lorentz—Lorenz (MR_L) und nach Eisenlohr (MR_E) (Tab. 1), $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) sowie den IR- und Raman-Spektren hervor. Besonders charakteristisch sind die Si_4N_2 -Gerüstschwingungen ω_1 — ω_6 der Schwingungsspektren (Tab. 3), die bereits früher ausführlich abgehandelt wurden⁷.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der erstmalig dargestellten $\text{N,N}'$ -Bis(silyl)-cyclodisilazane $\text{X—SiMe}_2\text{—N[SiMe}_2\text{]}_2\text{N—SiMe}_2\text{—X}$ (I—XI)

Lfd. Nr.	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}^{\text{N}^a}\text{X}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}^{\text{N}^b}\text{N}$	$\text{NR}(\text{CH}_3)$	$\text{O}(\text{CH}_3)$	X	H	CH_3	C_4H_9
I	9,67	9,67						
II	9,41	9,57						
III	9,32	9,57						
IV	9,94	9,62		6,86				
VI	10,03	9,75	7,57 D ^c					
VII	10,00	9,75	7,58					
VIII	10,00	9,77					10,00	
								8,70 M
IX	10,02	9,76						9,10 M
								9,70 M
X	9,93 ^d	9,75				5,63		
	9,57 ^e							
XI	9,63 ^f	9,65						
	9,86 ^g							

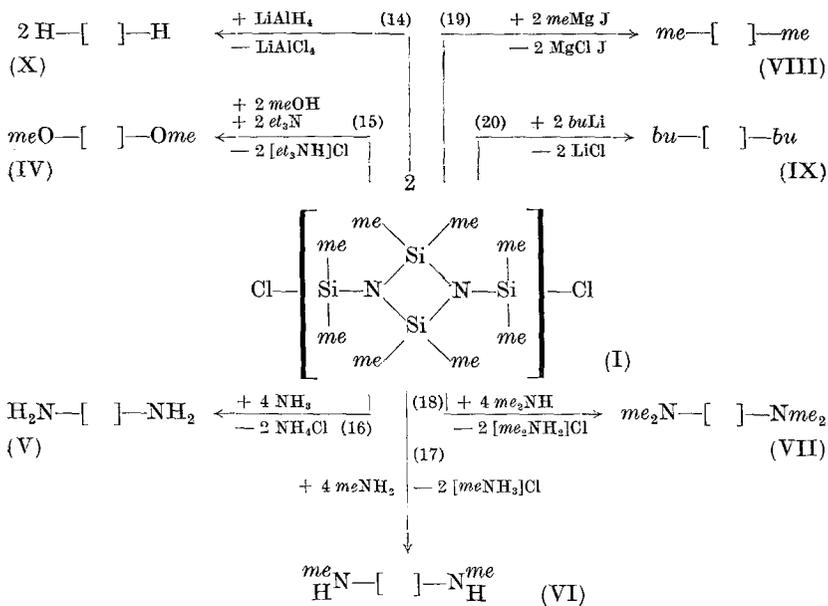
Chemische Verschiebungen in τ (ppm); ^a *exo*-Si; ^b *endo*-Si; ^c $J = 6,5$ Hz; ^d $J = 3$ Hz; ^e, ^f $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^{\text{NH}}_{\text{Cl}}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^{\text{NSi}^2}_{\text{Cl}}$; ^g $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^{\text{NH}}$; bis auf IV alle in guter Übereinstimmung mit *Breed*¹⁰.

Tabelle 3. Gerüstschwingungen ω_1 — ω_6 (cm^{-1}) im Si_4N_2 -Skelett der erstmalig dargestellten $\text{N,N}'$ -Bis(silyl)-cyclodisilazane I—XI

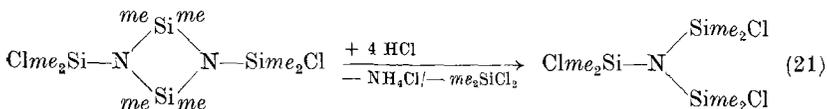
	I	II	III	IV	VI	VII	VIII	IX	X	XI
ω_1	1045	1037	1028	1032	1025	1031	1029	1030	1045	1038
ω_2	884	882	877	886	880	878	885	881	902	883
ω_3	780			775		772	768	771		778
ω_4'	720	695	695	720	710	721	714	718	692	722
ω_4	525	505	497	475	476	476	476	520	485	513
ω_5	440			460		465	453	454		440
ω_6	423	428	421	400	437	415	424	436	418	

Die Halogenatome in I lassen sich vielfältig substituieren (vgl. Schema 2), so mit Lithiumalanat in Rk. (14) durch H (\rightarrow X), mit Methanol/Triäthylamin in Rk. (15) durch die Methoxygruppe (\rightarrow IV), mit Ammoniak (Rk. 16; \rightarrow V), Methylamin (Rk. 17; \rightarrow VI) oder Dimethyl-

Schema 2. Reaktionen des N,N'-Bis(dimethylchlorsilyl)-tetramethylcyclo-disilazans (I)



amin (Rk. 18; \rightarrow VII) durch die NH_2 -, NHCH_3 - bzw. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Methylmagnesiumjodid (Rk. 19) führt in VIII über, Butyllithium (Rk. 20) in IX. Von HCl wurde I in überraschender Weise zu dem zuvor nicht bekannten Tris(dimethylchlorsilyl)amin XIII gespalten¹⁸:



Experimenteller Teil

1,1,3,3-Tetramethyl-cyclo-1,3-disil-2,4-diazane

2,4-Bis(dimethylchlorsilyl)- (I)

Seine Darstellung nach Rkk. (8), (11) und (12) ist ausführlich von *Fink*¹² abgehandelt worden, so daß hierauf und auf^{3a} verwiesen werden kann.

2,4-Bis(dimethylbromsilyl)- (II)

(Rk. 7a). Es wurden in eine Lösung von 68,5 g (0,23 Mol) Oktamethyl-cyclo-tetrasilazan in 700 ml P.Ä (40/60°) bei -70° unter starkem Rühren

¹⁸ U. Wannagat und E. Bogusch, Inorg. nuclear Chem. Letters **2**, 97 (1966).

Tabelle 4. Analysenwerte der erstmalig dargestellten N,N'-Bis-(silyl)-cyclodisilazane I—XII

Lfd. Nr.	Summenformel	ber. Mol-gef. gew. ^a	%C	%H	%N	%Si	%Hlg
I	C ₈ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ Si ₄	331,6	28,99	7,30	8,45	33,88	Cl 21,38
		325	28,76	7,12	8,45	33,95	21,35
II	C ₈ H ₂₄ Br ₂ N ₂ Si ₄	420,5	22,85	5,75	6,66	26,73	Br 38,01
		414	22,90	5,57	6,64	26,99	38,34
III	C ₈ H ₂₄ J ₂ N ₂ Si ₄	514,5	18,68	4,70	5,45	21,84	J 49,33
		509	18,37	4,68	5,32	22,05	49,70
IV	C ₁₀ H ₃₀ N ₂ O ₂ Si ₄	322,7	37,22	9,37	8,68	34,81	—
		318	37,56	9,33	8,77	34,78	—
V	C ₈ H ₂₈ N ₄ Si ₄	292,7	32,83	9,64	19,14	38,39	—
		280	32,37	9,40	18,90	—	—
VI	C ₁₀ H ₃₂ N ₄ Si ₄	320,7	37,45	10,06	17,47	35,03	—
		—	36,89	9,76	17,57	35,47	—
VII	C ₁₂ H ₃₆ N ₄ Si ₄	348,8	41,32	10,41	16,07	32,21	—
		366	40,94	10,13	16,31	—	—
VIII	C ₁₀ H ₃₀ N ₂ Si ₄	290,7	41,31	10,40	9,65	38,64	—
		298	41,15	10,27	9,53	38,72	—
IX	C ₁₆ H ₄₂ N ₂ Si ₄	374,9	51,26	11,30	7,47	29,97	—
		368	51,04	11,21	7,51	30,10	—
X	C ₈ H ₂₆ N ₂ Si ₄	262,7	36,57	9,98	10,66	42,79	H 0,77
		254	36,13	10,07	10,81	42,98	0,72
XI	C ₁₀ H ₃₁ Cl ₂ N ₃ Si ₅	404,8	29,67	7,72	10,39	34,70	Cl 17,52
		403	29,87	7,78	10,23	34,30	17,11
XII	C ₁₄ H ₄₂ Cl ₂ N ₄ Si ₇	534,0	31,48	7,93	10,49	36,82	Cl 13,28
		529	31,67	7,65	10,53	36,81	12,88

^a Ebullioskopisch in Diäthyläther.

113 g (1,4 Mol) HBr, aus einer Falle vorkondensiert, innerhalb 10 Stdn. geleitet, das ausgefallene NH₄Br (51 g; ber. 45 g) abfiltriert und mit P \bar{A} nachgewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt über eine versilberte Widmer-Kolonnen fraktioniert. Hierbei destillierten bei 49°/0,1 Torr 56 g (0,19 Mol; 42%) 1,3-Dibromtetramethyldisilazan ab. Nach Lösen des Rückstandes in P \bar{A} , Abfiltrieren des erneut ausgefallenen NH₄Br und Einengen kristallisierten in einer Kühltruhe bei — 25° 35 g (36%) II, die durch Sublimation einer weiteren Reinigung unterworfen wurden.

2,4-Bis(dimethyljodsilyl)- (III)

(Rk. 7). Es wurden 115 g (0,9 Mol) HJ unter starkem Rühren innerhalb 12 Stdn. in eine Lösung von 44,3 g (0,2 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan in

800 ml $P\dot{A}$ geleitet, weitere 10 Stdn. bei 20° gerührt, das „ NH_4J “ abfiltriert, mehrmals mit $P\dot{A}$ nachgewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert; 94 g Rohprodukt. Aus diesem wurden bei 168—170° 53 g Dimethyldijodsilan herausdestilliert [28%, bezogen auf eingesetztes Si; n_D^{20} 1,5690; D_4^{20} 2,203; MR_L 46,40 (ber. 47,00); %J 80,6 (ber. 81,36); Molgew. 315 (ber. 312)]. Aus dem verbliebenen Rückstand ließen sich 15 g, aus dem „ NH_4J “ weitere 17 g III bei 120°/0,1 Torr heraussublimieren. Gesamtausb. 32 g (42%).

(Rk. 7b). Analog konnten aus 65 g (0,51 Mol) HJ, 25 g (0,09 Mol) Oktamethylcyclotetrasilazan in 600 ml $P\dot{A}$ bei —40°/60° in 30stdg. Reaktionsdauer 25 g Ammoniumjodid, 22 g (21%) Dimethyldijodsilan und 24 g (55%) III erhalten werden.

(Rk. 8a). 31,2 g (0,1 Mol) Dimethyldijodsilan wurden mit einer Injektionsspritze langsam in 7,26 g (0,033 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan gedrückt, wobei sofort eine heftige Reaktion auftrat und sich ein brauner, flockiger Niederschlag bildete. Nach Verdünnen mit 100 ml $P\dot{A}$, 12stdg. Rühren, Abfiltrieren von Ammoniumjodid (4 g) und Abdestillieren des Lösungsmittels folgten wie bei Rk. (7) 7 g (11%) nichtungesetztes Dimethyldijodsilan und 17 g (66%) III; zurück blieben 10 g eines dunkelbraun gefärbten Rückstandes.

2,4-Bis(dimethylmethoxysilyl)- (IV)

(Rk. 15). Zu 33,2 g (0,1 Mol) I und 21 g (0,2 Mol) Triäthylamin in 500 ml $P\dot{A}$ wurden bei —15° unter starkem Rühren 6,4 g (0,2 Mol) Methanol aus einer Injektionsspritze getropft, wobei lebhafte Reaktion einsetzte. Nach 10stdg. Rühren, Abfiltrieren und Nachwaschen des Triäthylammoniumchlorids, Abdestillieren des Lösungsmittels und Fraktionierung des Rückstands über eine Widmer-Kolonnen fielen bei 62°/0,2 Torr 30 g (93%) IV an.

2,4-Bis(dimethylbutylsilyl)- (IX)

(Rk. 20). Zu einer Lösung von 33,2 g (0,1 Mol) I in 300 ml Benzol wurden unter starkem Rühren innerhalb 15 Min. 64,2 g (0,2 Mol) 20proz. Butyllithium-Lösung getropft. Erhitzen bis zum Rückfluß, 60stdg. weiteres Rühren, Abfiltrieren des sehr fein verteilten LiCl, Abdestillieren des Lösungsmittels und Fraktionierung über eine Vigreuxkolonne ergaben bei 94—96°/0,06 Torr 21 g (56%) IX.

Die Darstellung von V, VI, VII, VIII und X war weitgehend identisch mit den bereits von *Breed et al.*¹⁰ ausführlich beschriebenen Ansätzen, so daß auf die entsprechende Literatur sowie ^{3a} verwiesen werden kann.

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