

Zur Darstellung und Destillation des Oktamethylcyclotetrasilazans

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

Von

Ulrich Wannagat², Lutz Gerschler und Hans-Jürgen Wismar³

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Braunschweig

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. März 1971)

Remarks to the Preparation and Distillation of Octamethylcyclotetrasilazane. (Chemistry of silicon—nitrogen compounds, XCVII)

Ammonolysis of 1,3-dichlorotetramethyldisilazane leads to octamethylcyclotetrasilazane but surprisingly also to hexamethylcyclotrisilazane. The ratio of formation of both ringsystems is comparable with the ammonolysis of dimethyldichlorosilane and subject to broad fluctuations which are not controllable by specific concentrations of dimethyldichlorosilane or of 1,3-dichlorotetramethyldisilazane or by changing into alkaline milieu. Octamethylcyclotetrasilazane boils at 115° C/11 mm and 239° C/760 mm resp.; in vacuo it is highly volatile below its melting point of 97° C.

Die Ammonolyse des 1,3-Dichlortetramethyldisilazans (I) führt nicht nur zu Oktamethylcyclotetrasilazan (III), sondern auch zu Hexamethylcyclotrisilazan (II). Das Mengenverhältnis bei der Bildung der beiden Ringsysteme ist, wie bei der Ammonolyse des Dimethyldichlorsilans, weiten Schwankungen unterworfen, die nicht über die jeweilige Konzentration von Dimethyldichlorsilan bzw. I oder den Übergang zum alkalischen Milieu kontrollierbar sind (Schema 1 und Tab. 1). III siedet bei 115°/11 Torr bzw. 239°/760 Torr; es ist im Vak. jedoch bereits unterhalb seines Schmelzpunkts von 97° in hohem Maße flüchtig.

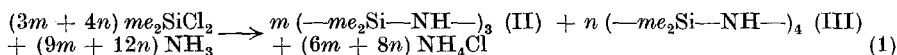
¹ 96. Mitt.: U. Wannagat, P. Geymayer und E. Bogusch, Mh. Chem. **102**, 1825 (1971).

² Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig (Deutschland), Pockelsstr. 4, Institut für Anorg. Chemie der Techn. Universität.

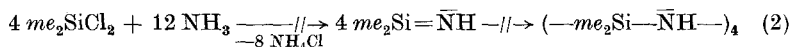
³ Mit Auszügen aus der Dissertation L. Gerschler (1971) und der Diplomarbeit H. J. Wismar (1969), beide Techn. Univ. Braunschweig.

1. Einführung

Oktamethylcyclotetrasilazan (III) ist neben Hexamethylcyclotrisilazan (II) die älteste bekannte cyclische SiN-Verbindung⁴. Sie bildet sich neben II beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Dimethyldichlorsilan mit Ausbeuten von 35—45%. So oft diese Substanz auch zu weiteren Umsetzungen herangezogen worden ist, so wenig weiß man über die einzelnen Schritte bei ihrer Bildung⁵ nach der Gesamtgleichung



Nach den Erfahrungsregeln der Siliciumchemie sind Polymerisationen eines eventuell primär entstandenen Dimethylsilylenimins



weitgehend unwahrscheinlich.

Im Hinblick auf die beim Einleiten des Ammoniaks stets im Überschuß befindlichen Dimethyldichlorsilan-Molekeln wurde für die Bildung des Oktamethylcyclotetrasilazans (III) bisher allgemein ein Mechanismus fortlaufender Kondensationen unter Austritt von HCl und dessen sofortiger Bindung als Ammoniumchlorid angenommen, wie er in Schema 1 mit skizziert ist (**1 a** → **1 b** → **2 a** → **2 b** → **3 a** → **3 b** [→ **3 R**] → → **4 a** → **4 b** → **4 R**).

Zwischenstufen auf diesen Schritten von Stufe **1 a** bis zu II (**3 R**) oder III (**4 R**) hin konnten bisher nicht abgefangen werden, und auf anderen Wegen ist bisher nur Stufe **2 a**, das 1,3-Dichlortetramethyldisilazan (I), in reiner Form zugänglich geworden^{6, 8}.

Es gelang uns jedoch, eine ganze Zahl solcher Stufenglieder aufzubauen, in denen die H-Atome der NH-Gruppen (oder ein H einer NH₂-Gruppe) durch Alkylgruppen ersetzt sind, so von Stufe **1 b**⁷, **2 a**⁸, **2 b**⁹, **3 a**¹⁰ und **3 b**¹¹. Alle weiteren Versuche, die Silazankette über **3 b** hinaus zu verlängern und Stufe **4 a** oder **4 b** zu erhalten, scheiterten an der hohen Bildungstendenz des Cyclotrisilazanringes, die sich als kaum über-

⁴ S. D. Brewer und C. P. Haber, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3888 (1948).

⁵ Überblick siehe Ionel Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, S. 365. London: Wiley, 1970.

⁶ U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, Mh. Chem. **96**, 1889 (1965).

⁷ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1889 (1965).

⁸ U. Wannagat und E. Bogusch, Mh. Chem. **102**, 1806 (1971).

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

¹⁰ U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. organomet. Chem. [Amsterdam] **7**, 203 (1967).

¹¹ L. Gerschler und U. Wannagat, J. organomet. Chem. [Amsterdam], **29**, 217 (1971).

windliche Sperre vorschaltete. So wurde auch der Weg zum Oktamethylcyclotetrasilazan über Schritte $3b \rightarrow 4a \rightarrow 4b \rightarrow 4R$ hinweg immer unwahrscheinlicher.

2. Zur Ammonolyse des Dimethyldichlorsilans und des 1,3-Dichlortetramethylidisilazans

Drei Reaktionstypen kommen für den Aufbau der Oligo- α,ω -dichlorsilazanketten $Cl(Sime_2NH)_nSime_2Cl$ des Schemas 1 in Frage: a) Die Ammonolyse einschließlich der Ringschlußreaktion, b) die Chlorsilanaddition mit nachfolgender HCl-Eliminierung, und c) die Aminkondensation unter NH_3 -Austritt. Dabei sind Schritte nach a) immer erforderlich, während b) oder c) wahlweise ablaufen können. Einen Überblick über die einzelnen Phasen innerhalb der Reaktionstypen vermittelt Schema 2.

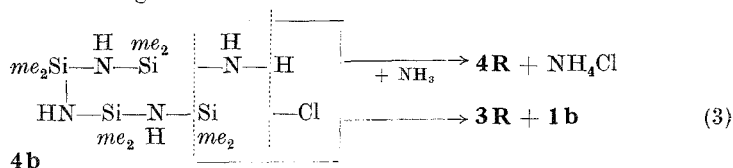
Leitet man NH_3 in eine me_2SiCl_2 -Lösung, so wird me_2SiCl_2 stets im Überschuß vorhanden sein und damit die im vorhergehenden Kapitel skizzierte Kettenverlängerung nach (a + b) ablaufen, die aber infolge der vorherrschenden Reaktion $3b \rightarrow 3R$ bereits frühzeitig auf ein totes Geleise geschoben wird; eine Weichenstellung bei $3b$ in Richtung auf $4a$ hin erfolgt offensichtlich nicht.

Für die Chlorsilanaddition des 1. Ammonolyseprodukts von me_2SiCl_2 , des $Clme_2SiNH_2$ (**1b**), gilt im Prinzip das Gleiche.

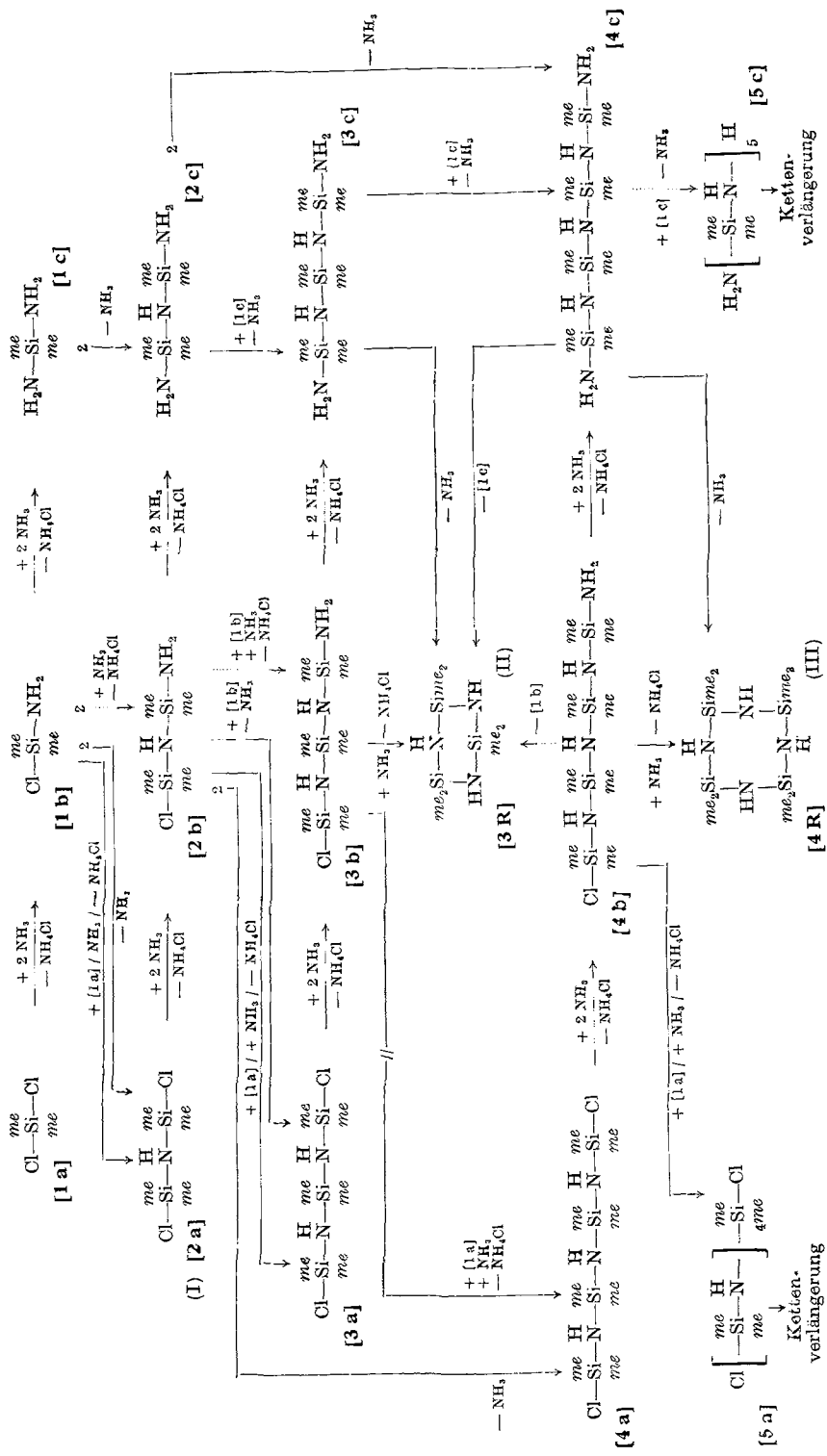
Die stets beobachtete Bildung des Oktamethylcyclotetrasilazans (III) sollte deshalb innerhalb dieser Reaktionskette bereits bei **2b** abzweigen, und zwar über eine Aminkondensation (c) gemäß $2b \rightarrow 4a$ sowie die Ammonolyse (a) $4a \rightarrow 4b$ und nachfolgende Ringschlußreaktion (a2) $4b \rightarrow 4R$. Solche Aminkondensationen verlaufen allgemein rascher als Chlorsilanadditionen (b).

Bei der Ammonolyse des reinen 1,3-Dichlortetramethylidisilazans (I) erwarteten wir deshalb ausschließlich das Oktamethylcyclotetrasilazan (III), da ja hier die für die Bildung des Hexamethylcyclotrisilazan (II) nötigen Einheiten **1a** nicht vorgegeben waren. Überraschenderweise entstand hierbei ebenfalls II, und zwar in annähernd gleicher Menge wie III. Diese Bildung ist am einfachsten durch eine Verkürzung der Silazankette der Stufe **4b** gemäß Rk. (3) zu deuten:

(d) Kettenverkürzung

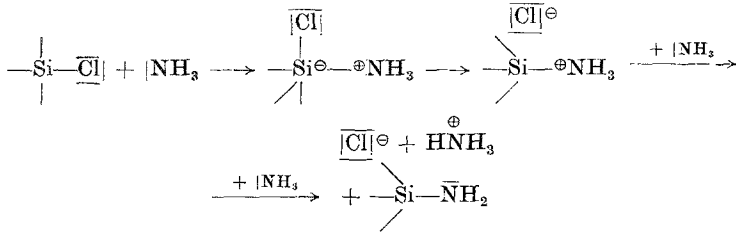


Schema 1. Reaktionschritte bei der Ammonolyse des Dimethyldichlorsilans und des 1,3-Dichlortetramethylsilazans (I)

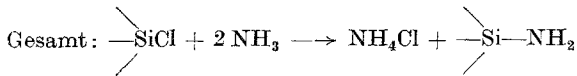
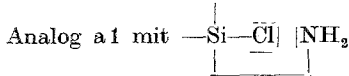


Schema 2. Einzelphasen der Reaktionsschritte gemäß
Schema 1

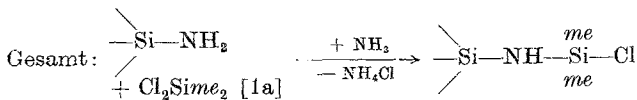
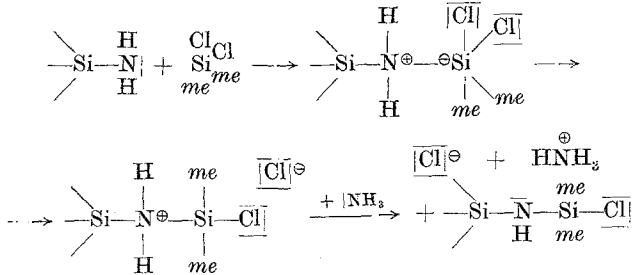
a 1) Ammonolyse:



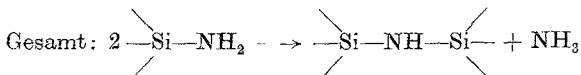
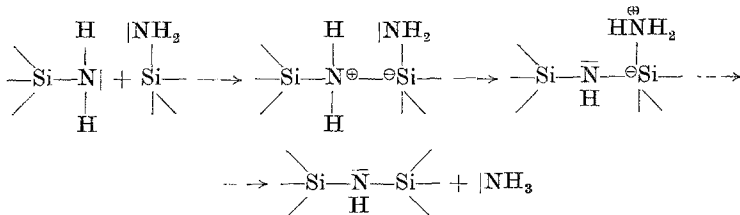
a 2) Ringschlußreaktion:



b) Chlorsilanaddition (Kettenverlängerung):



c) Aminkondensation:



Weitere Einblicke in die Knäuel des Reaktionsgeschehens bei der Ammonolyse des Dimethyldichlorsilans erhofften wir durch die gemeinsame Ammonolyse von **1 a** und **2 a** zu erhalten; hierbei sollte die Umsetzung bei **2 b** bevorzugter in Richtung auf **3 a** und damit **3 R** hin verlaufen als auf **4 a** und sein Folgeprodukt **4 R** hin. Das Verhältnis wurde jedoch nur unwesentlich zugunsten von **3 R** verschoben.

Schließlich erwarteten wir stärker differenzierende Ergebnisse beim Übergang in das alkalische Milieu. Zwar war es auch hier nicht möglich gewesen, von der Stufe **3 a** (mit *Nme* statt NH) ausgehend, die analoge Stufe **3 c** (mit NH₂- oder NH*me*-Endgliedern) zu erreichen; sie schließt sich automatisch zum Sechsringsystem analog **3 R**^{10, 12}. Tropft man aber *me*₂SiCl₂ in vorgelegtes NH₃ in *P*Ä bei tiefen Temperaturen, so sollte sich primär gebildetes (nicht isolierbares) Dimethyldiaminosilan der Stufe **1 c** rasch gemäß Methode (c) weiterkondensieren (**1 c** → **2 c** → **4 c** → **4 R**) und damit die Bildung des Achtringsystems **4 R** begünstigen. Tatsächlich verschob sich hierbei aber das Bildungsverhältnis zugunsten des Sechsringsystems **3 R**. Da ein Gleiches beobachtet wurde, wenn man von reinem (I) ausging (erwartet wurde hier eine ausschließliche Reaktionsfolge **2 a** → **2 b** → **2 c** → **4 c** → **4 R**), muß man annehmen, daß auch die Stufe **4 c** eine Kettenverkürzung (d) erleidet (**4 c** → **3 R** + **1 c**), und zwar in noch stärkerem Ausmaß als bei **4 b** (s. oben).

3. Auswertung der Ergebnisse

Die von uns durchgeführten Versuche sind in ihren Ergebnissen in Tab. 1 niedergelegt. Sie spiegeln folgende Erkenntnisse wider:

1. Die Ammonolyse des Dimethyldichlorsilans wie des 1,3-Dichlor-tetramethyldisilazans führt in Ausbeuten zwischen 80 und 100%, in der Regel 90—95%, zu Ringverbindungen.

2. Das Bildungsverhältnis zwischen Sechsring II und Achtring III ist dabei großen Schwankungen selbst bei weitgehend gleichen Versuchsbedingungen unterworfen (vgl. Vers. 3 und 4).

3. Leitet man gasförmiges Ammoniak in Lösungen der Chlorsilane ein (Methode A), so ist im Durchschnitt ein leichtes Übergewicht der Achtringbildung zu beobachten. Tropft man dagegen die Chlorsilane in Lösungen von flüssigem Ammoniak (Methode B), so kann man eine um ein Drittel höhere Sechsringbildung erwarten.

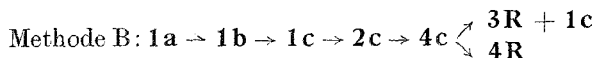
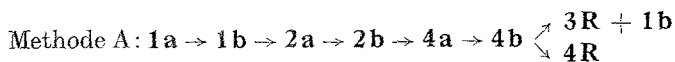
4. Die Gesamtausbeuten sind weitgehend unabhängig von der Konzentration der Chlorsilane im Lösungsmittel *P*Ä (4—15 Gew%), wenn man das Verdünnungsprinzip insgesamt nicht aufgibt.

¹² U. Wannagat und L. Gerschler, Liebigs Ann. Chem. **744**, 111 (1971).

Tabelle 1. Versuchsbedingungen und Ausbeuten an Hexamethylcyclotrisilazan und Oktamethylcyclo-tetrasilazan bei der Ammonolyse von Dimethyldichlorsilan und 1,3-Dichlortetramethyl-disilazan

Versuchs-Nr.	eingesetzt		ml PÄ	ml NH ₃ (flüss.)	Methode	erhalten		
	Mol me_2SiCl_2	Mol $\frac{SiMe_2Cl}{HN}$ $\frac{SiMe_2Cl}{SiMe_2Cl}$				% $(me_2SiNH)_3$ (II)	% $(me_2SiNH)_4$ (III)	% Ring gesamt
1	1,7		1500		A	40	43	83
2	0,2 + 0,2		1500		A	44	39	83
3		0,4	1500		A	54	38	92
4		0,4	1500		A	25	66	91
5		0,3	1500		A	47	51	98
6	2		1500	400	B	46	47	93
7	2		1500	250	B	26	53	79
8	1		1500	200	B	78	17	95
9		0,7	1500	300	B	61	30	91
10		0,5	1500	165	B	58	40	98

Wir können nach allem für die Bildung des Hexamethylcyclotrisilazans (II) wie des Oktamethylcyclo-tetrasilazans (III) bei der Ammonolyse des Dimethyldichlorsilans, im Gegensatz zu bisherigen Anschauungen, den folgenden Weg laut Schema 1 als den wahrscheinlichsten angeben:



Entscheidend ist die Bildung der Tetrasiltriazan-Derivate **4b** bzw. **4c**: von ihnen aus erfolgt die Weichenstellung auf das Sechsring- **3R** oder das Achtringsystem **4R** hin. Die Einflüsse auf das Ausmaß der Weichenstellung haben wir nicht ergründen können.

4. Experimentelle Einzelheiten zur Ammonolyse von Dimethyldichlorsilan und 1,3-Dichlortetramethyl-disilazan (I)

Methode A: Man leitet zu 80,8 g (0,4 Mol) frisch destill. I in 1500 ml PÄ (40/60°) unter Eiskühlung und starkem Rühren 24 Stdn. NH₃ ein, bis eine stark ammoniakal. Lösung resultiert. Dann löst man das NH₄Cl portionsweise mit etwa 500 ml Wasser, trennt die PÄ-Schicht ab und trocknet kurz über

Na_2SO_4 . Bereits beim Einengen des Lösungsmittels kristallisiert die Hauptmenge an III aus. Bei der fraktionierten Destillation der Mutterlauge erscheint bei $97\text{--}102^\circ/45$ Torr zuerst II, darauf folgt ein Rest an III (Tab. 1).

Die Ammonolyse des me_3SiCl_2 im Sinne von Methode A ist bereits ausführlich in der Literatur beschrieben¹³.

Methode B: Etwa 125—150 g (7—9 Mol) NH_3 werden bei -78° in einen 2-l-Kolben kondensiert und mit 1500 ml *PÄ* versetzt. Dazu tropft man unter starkem Rühren 258 g (2 Mol) Dimethyldichlorsilan — oder auch 0,7 Mol (141 g) I —, entfernt nach 1 Stde. die Kühlung, läßt innerhalb 24 Stdn. unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen, wobei überschüss. NH_3 entweicht, filtriert das NH_4Cl ab, zieht das Lösungsmittel im Vak. fort, kristallisiert im Kühlschrank die Hauptmenge an III aus und destilliert die Mutterlauge fraktioniert im Wasserstrahlvak. über eine *Widmer*-Kolonne (Tab. 1).

5. Einige thermodynamische Richtwerte für Oktamethylcyclotetrasilazan (III)

Es schien uns apparativ einfacher, die bei den geschilderten Ammonolysen entstehenden Ringe II und III nacheinander destillativ zu trennen, als zuerst die Hauptmenge von III abzufiltrieren. Dabei sorgten wir dafür, daß die Kolonne durch Asbestschnur weitgehend isoliert und das absteigende Kühlerrohr dahinter unmittelbar geheizt wurde, um ein frühzeitiges Auskristallisieren von III zu verhindern. Hierbei beobachteten wir, daß zuerst bei $68\text{--}70^\circ/11$ Torr II übergang und anschließend bei $80\text{--}86^\circ/11$ Torr III folgte. Diese letztere Angabe ist verblüffend, da reines III erst bei 97° schmilzt. Sie konnte jedoch von mehreren Experimentatoren des eigenen Arbeitskreises bestätigt werden, und auch bei *Zhinkin* et al.¹⁴ findet sich eine Angabe, daß III mit $96^\circ/5$ Torr kurz unterhalb des Schmelzpunktes im Vak. destillierbar sei. Eine genaue Prüfung der Verhältnisse schien daher angebracht, vor allem im Hinblick auf die Röntgenstrukturanalyse von III, nach der in den Kristallen eine Sessel- und eine Bootkonformation im Verhältnis 1 : 1 vorliegen¹⁵.

Die Dampfdruckkurve für III wurde im Bereich $107\text{--}188^\circ$ vermessen. Wir achteten darauf, daß die Temperatur des Dampfes unmittelbar oberhalb der sied. Flüssigkeit und vor Absteigen in einen Kühler über einer etwa 20 cm langen Kolonne konstant war.

Es ergab sich für die Dampfdruckkurve von III $\log P [107\text{--}188^\circ] = 8,688 - 3010/T$, für die Verdampfungsenthalpie $\Delta H = 13,8$ kcal/Mol. Der hiernach extrapolierte Siedepunkt liegt bei $247^\circ/760$ Torr. Experimentell beobachteten wir einen Siedepunkt unter Normaldruck bei 239° ; *Brewer* und *Haber*, die Entdecker von III, hatten 225° angegeben⁴. Die von uns durchgeführten Messungen sind keine Präzisionsmessungen und geben daher nur Richtwerte.

¹³ R. C. Osthoff und S. W. Kantor, *Inorg. Synth.* **5**, 55 (1957).

¹⁴ D. Ya. Zhinkin, G. N. Mal'nova und Zh. V. Gorislavskaya, *J. Obsheh. Khim.* **38**, 2800 (1968).

¹⁵ G. S. Smith und L. S. Alexander, *Acta crystallograph.* **16**, 1015 (1963).

Reines III siedet danach bei $107^{\circ}/5$ Torr bzw. $115^{\circ}/11$ Torr. Bei den früheren Angaben $96^{\circ}/5$ Torr bzw. $80\text{--}86^{\circ}/11$ Torr müssen am Kolonnenkopfthermometer infolge Desublimationseffekten irreführende Temperaturen angezeigt worden sein.

Daß III bereits unterhalb seines Schmelzpunkts in beträchtlichem Maße zur Sublimation neigt, ergaben anschließende, sehr sorgfältige Messungen der Sublimationsdruckkurve nach einer Effusions—Torsions-

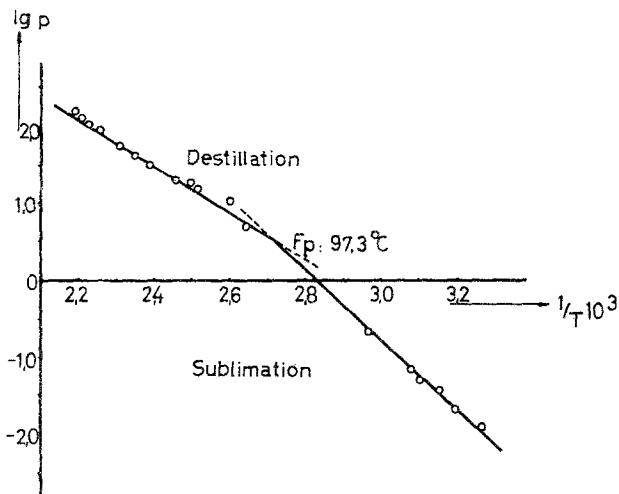


Abb. 1. Destillations- und Sublimationsdampfdruckkurven für Oktamethylcyclotetrasilazan

Methode. Die Sublimationsdruckkurve ist danach durch $\log P$ ($35,6 - 86,1^{\circ}$) = $12,824 - 4557/T$ zu beschreiben (Abb. 1).

Der Schnittpunkt beider Kurven liegt mit $97,3^{\circ}$ in guter Übereinstimmung mit dem direkt gemessenen Schmelzpunkt. Der Dampfdruck am Schmelzpunkt beträgt etwa 3 Torr. Für die Sublimationsenthalpie ΔH_{subl} berechnen sich 20,8 kcal/Mol, für die Verdampfungsenthalpie ΔH_{verd} 13,8 kcal/Mol. Die Schmelzenthalpie ergibt sich damit zu ΔH_{schm} 7,0 kcal/Mol. Die kryoskopische Konstante K_{kryo} ermittelt sich nach $K_{\text{kryo}} = R \cdot T^2 \cdot M / \Delta H_{\text{schm}}$ zu 11,4 grad \cdot kg/Mol. Die Schmelzentropie ΔS_{schm} beträgt 19 cal/Mol \cdot grad, die Verdampfungsentropie ΔS_{verd} ist mit rund 27 cal/Mol \cdot grad erstaunlich hoch.

Schmelzpunktsuntersuchungen mit Hilfe des Polarisationsmikroskops ergaben im Bereich $20\text{--}97^{\circ}$ keine Phasenumwandlung zu plastischen Kristallen wie im Falle des Dodekamethylcyclotetrasilazans¹⁶,

¹⁶ U. Wannagat, R. Braun, L. Gerschler und H. J. Wismar, J. organomet. Chem. [Amsterdam] **26**, 331 (1971).

($-\text{me}_2\text{Si}-\text{Nme}-$)₄; die optische Anisotropie der Kristalle blieb bis zum Schmelzvorgang erhalten.

Unser Dank gilt Herrn Prof. *A. Schneider*, Techn. Univ. Clausthal-Zellerfeld, für die Überlassung der Apparaturen zur Messung der Sublimationsdruckkurve, Herrn Dozent Dr. *K. Hensen*, Univ. Frankfurt (Main), für die Diskussion der thermodynamischen Daten, den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Schenkung von Chlorsilanen sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung mit Sachmitteln.