

## Weitere Reaktionen von 1,3-Dichlordisilazanen und 1,3-Dichlordisiloxanen

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,  
98. Mitt.<sup>1,2</sup>

Von

Ulrich Wannagat<sup>3</sup>, Erich Bogusch, Peter Geymayer und Farroch Rabet<sup>4</sup>

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Graz

und der Technischen Universität Braunschweig

(Eingegangen am 29. März 1971)

*New Reactions of 1,3-Dichlorodisilazanes and 1,3-Dichloro-  
disiloxanes. (Chemistry of silicon-nitrogen compounds, XCVIII)*

Special reactions of 1,3-dichlorodisilazanes give a) with a special amine a SiNSiN-compound with 6 different substituents (I; equ. 1); b) with hydrazines bis(hydrazino)disilazanes of the structural unit NNSiNSiNN (II, III; equ. 2); c) with ethylenediamine a novel Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-sevenmembered ring system (IV); d) with bis(trimethylsilyl)urea a sevenmembered ring system Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>C (VI); e) with diphenylsilanediol the cyclotrisildioxazane ring system (VIII, IX). Analogous reactions of 1,3-dichlorodisiloxanes lead to the novel sevenmembered ring system Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OC<sub>2</sub> (V) and to the sixmembered Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OC-ring system (VII).

Spezielle Umsetzungen von 1,3-Dichlordisilazanen werden beschrieben. Die Umsetzung mit einem bestimmten Amin führte zu einer SiNSiN-Verbindung mit 6 verschiedenen Substituenten (I; Rk. 1). Analog bildeten sich mit Hydrazinen Bis(hydrazino)-disilazane der Strukturgruppe NNSiNSiNN (II, III; Rk. 2). Mit Äthylendiamin konnte ein Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Siebenringssystem (IV), mit Bis(trimethylsilyl)harnstoff ein Sechsringsystem Si<sub>2</sub>N<sub>3</sub>C (VI), mit Diphenylsilandiol das Cyclotrisildioxazan-Sechsringsystem

<sup>1</sup> 97. Mitt.: U. Wannagat, L. Gerschler und H. J. Wismar, Mh. Chem. **102**, 1834 (1971).

<sup>2</sup> Vorläufige Mitt. von Teilergebnissen: U. Wannagat, Angew. Chem. **77**, 626 (1965); Pure appl. Chem. **13**, 262 (1966).

<sup>3</sup> Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig (Deutschland), Pockelsstr. 4, Inst. für Anorg. Chemie.

<sup>4</sup> Mit Auszügen aus den Dissertationen E. Bogusch, Techn. Hochschule Graz 1966, und F. Rabet, Techn. Univ. Braunschweig 1971, sowie nach Arbeiten von P. Geymayer, Techn. Hochschule Graz 1965.

(VIII, IX) aufgebaut werden. 1,3-Dichlordisiloxan ergab in ähnlichen Umsetzungen erstmalig ein  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{OC}_2$ -Siebenring-system (V) und ein  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{OC}$ -Sechsringsystem (VII).

In den vorhergehenden Veröffentlichungen wurde über 1,3-Dichlordisilazane und eine Reihe ihrer Reaktionen berichtet. Einige weitere Umsetzungen dieser vielseitigen Substanzklasse seien im Folgenden mitgeteilt.

Es gelingt leicht, in 1,3-Dichlordisilazanen eines der Cl-Atome durch Aminogruppen zu substituieren. So bildete sich in guter Ausbeute gemäß Rk. (1)



*1-Butylamino-1,1-dimethyl-2-äthyl-3,3-bis(phenyl)-3-chlor-disilazan* (I)

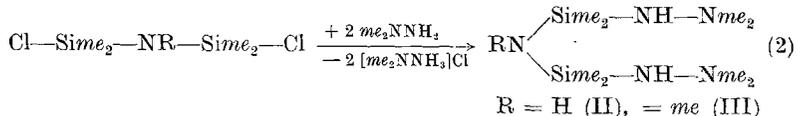
mit sechs verschiedenen Liganden am  $\text{SiNSiN}$ -Gerüst.

*Reaktion (1):* Zu einer Lösung von 35,5 g (0,1 Mol) 1,3-Dichlor-1,1-dimethyl-2-äthyl-3,3-bis(phenyl)-disilazan<sup>5</sup> und 15 g Triäthylamin (Überschuß) in 400 ml *PÄ* (40/60°) tropfen langsam 7,31 g (0,1 Mol) Butylamin, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach 16stdg. Rühren bei 20°, Filtrieren des  $\text{et}_3\text{NHCl}$  und Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 39 g Rohprodukt, aus dem durch Vakuumdestillation 18 g (46%) reines I zu erhalten sind.

(I) ist eine leicht gelblich gefärbte, viskose Flüssigkeit mit  $n_D^{20}$  1,5397 und  $D_4^{20}$  1,0352. Sie siedet bei 142°/0,5 Torr, neigt hierbei aber bereits zu Umlagerungen und Zersetzungen. Das Cl-Atom läßt sich durch weitere Amine nicht mehr übersichtlich substituieren.

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{Si}_2$  Ber. C 61,42, H 7,99, Cl 9,06, N 7,17, Si 14,36,  $MR_L$  117,3.  
Gef. C 61,53, H 7,61, Cl 8,48, N 6,73, Si 14,78,  $MR_L$  118,5.  
Molgew. 391,12; 374.

In 1,3-Dichlordisilazanen können nicht nur beide Cl-Atome gegen Aminogruppen<sup>6</sup>, sondern auch gegen Hydrazinogruppen ausgetauscht werden. So bilden sich mit befriedigenden bis guten Ausbeuten nach Rk. (2) Bis(hydrazino)disilazane mit dem zuvor unbekanntem  $\text{NNSiNSiNN}$ -Siliciumstickstoff-Gerüst



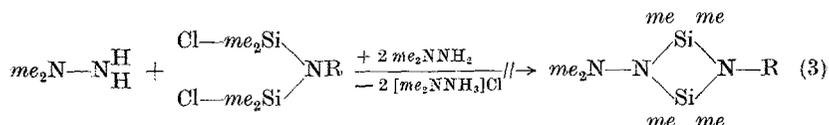
*Reaktion (2):* Unter starkem Rühren werden innerhalb 15 Min. 24 g (0,4 Mol) *N,N*-Dimethylhydrazin zu einer Lösung von 20 g (0,1 Mol) 1,3-Dichlortetramethyldisilazan<sup>5</sup> (bei II; bei III 22 g 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan<sup>5</sup>, 150 ml *PÄ*) getropft, wobei starke Erwärmung auftritt. Nach

<sup>5</sup> U. Wannagat und E. Bogusch, *Mh. Chem.* **102**, 1806 (1971).

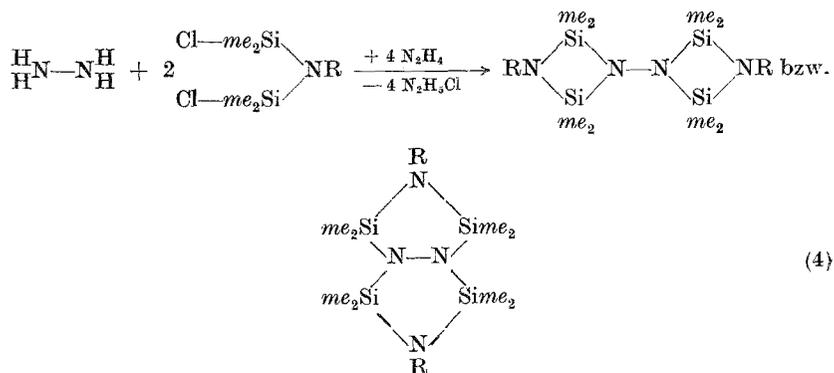
<sup>6</sup> U. Wannagat und R. Braun, *Mh. Chem.* **100**, 1910 (1969).

weiterem 8stdg. Rühren, Abfiltrieren des quantit. angefallenen Dimethylhydraziniumchlorids, Abdestillieren des Lösungsmittels sowie fraktionierter Vakuumdestillation des Rohproduktes erhält man 10 g (40%) II bzw. 20 g (76%) III.

Die beiden Bis(hydrazino)disilazane II und III besitzen den für Silylhydrazine charakteristisch unangenehmen Geruch. Sie fallen als farblose, gegenüber Luftfeuchtigkeit etwas hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten an. In keinem Falle wurde die Bildung von Vierringen, etwa gemäß Gl. (3), beobachtet.



Dies ist für die Deutung des ungewöhnlichen Ablaufs der analogen Reaktion von freiem Hydrazin<sup>7, 8</sup> [Rk. (4)] nicht ohne Belang. Hierüber wird in einer späteren Mitteilung ausführlich berichtet<sup>9</sup>.



*Bis-(N,N-dimethylhydrazino)-tetramethyldisilazan (II)*

Sdp. 92°/10 Torr,  $n_D^{20}$  1,4378,  $D_4^{20}$  0,8766.

$\text{C}_8\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Si}_2$ . Ber. C 38,51, H 10,91, N 28,07, Si 22,51,  $MR_L$  74,62.

Gef. C 38,13, H 10,96, N 28,42, Si 22,35,  $MR_L$  74,71.

Molgew. 249,5; 247.

*Bis-(N,N-dimethylhydrazino)-pentamethyldisilazan (III)*

Sdp. 101—103°/10 Torr,  $n_D^{20}$  1,4452,  $D_4^{20}$  0,8896.

$\text{C}_9\text{H}_{29}\text{N}_5\text{Si}_2$ . Ber. C 41,01, H 11,09, N 26,58, Si 21,32,  $MR_L$  79,37.

Gef. C 40,87, H 11,19, N 26,87, Si 21,46,  $MR_L$  78,89.

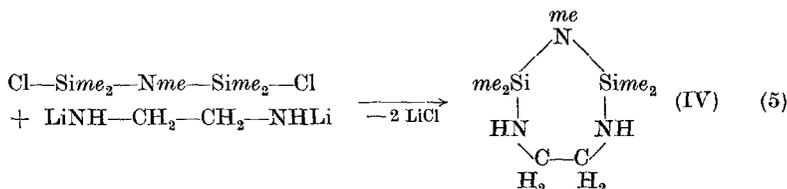
Molgew. 263,55; 258.

<sup>7</sup> U. Wannagat und E. Bogusch, Inorg. nucl. Chem. Letters **1**, 13 (1965).

<sup>8</sup> U. Wannagat, Pure appl. Chem. **13**, 262 (1966).

<sup>9</sup> U. Wannagat, E. Bogusch und F. Rabet, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck, SiN 109).

Über Kondensation von 1,1-Dichlordisilazanen mit Äthylenglykol zu siebengliedrigen Ringen wurde bereits früher berichtet<sup>10</sup>. Es zeigte sich nun, daß Äthylendiamin nach Metallierung in analoger Weise reagiert.



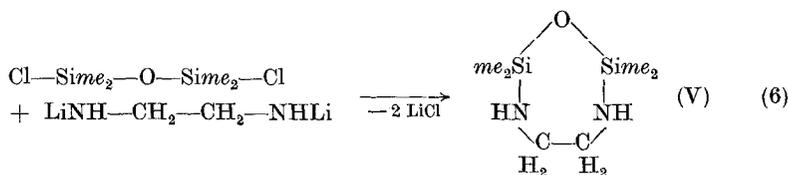
*Reaktion (5)*: 9 g (0,15 Mol) Äthylendiamin wurden in 500 ml PÄ suspendiert und mit 129 g (0,3 Mol) einer 15proz. Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. 15stdg. Rühren und kurzes Erwärmen zum Rückfluß vollendeten die Metallierung. Langsame Zugabe von 33 g (0,15 Mol) 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan in 100 ml PÄ, 8stdg. Rühren, Filtrieren des LiCl (14 g), Abdestillieren des Lösungsmittels und 3malige Destillation über eine asbestgeschützte Vigreuxkolonne ergaben 15 g (50%) IV.

*2,2,3,4,4-Pentamethyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-cycloheptan (IV)*

ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, Sdp.<sub>10</sub> 87–88°,  $n_D^{20}$  1,4632,  $D_4^{20}$  0,9452.

C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. Ber. C 41,32, H 10,41, N 20,66, Si 27,61,  $MR_L$  60,21.  
Gef. C 41,08, H 10,26, N 20,43, Si 27,53,  $MR_L$  59,33.  
Molgew. 203,4; 205.

Durch Verwendung von 1,3-Dichlortetramethyldisiloxan an Stelle des 1,3-Dichlorpentamethyldisilazans in Rk. (5) entsteht über Rk. (6) das bisher ebenfalls unbekannte siebengliedrige Ringsystem eines Disiladiazaoxacycloheptans (V).



*Reaktion (6)*: 12 g (0,2 Mol) Äthylendiamin werden wie in Rk. (5) metalliert. Durch Zugabe von 40,6 g (0,2 Mol) 1,3-Dichlortetramethyldisiloxan in 400 ml PÄ bei 0° zu der Suspension, 12stdg. Rühren bei 20°, Filtrieren des LiCl, Abziehen des Lösungsmittels im Vak. und zweimalige Destillation des Rückstands über eine Widmerkolonne erhält man 12,2 g (32%) an V.

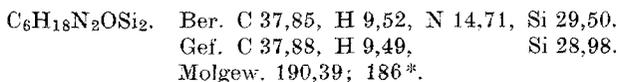
*2,2,4,4-Tetramethyl-1,5-diaza-3-oxa-2,4-disila-cycloheptan (V)*

ist eine farblose, wasserklare, stark lichtbrechende Substanz, die bei 13° schmilzt und bei 59–60°/10 Torr siedet. Die sich aus  $n_D^{20}$  1,4485 und

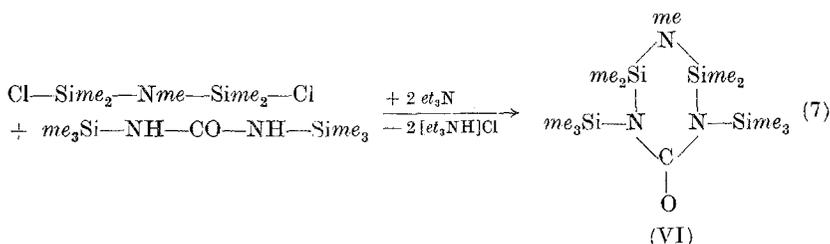
<sup>10</sup> U. Wannagat, P. Geymayer und E. Bogusch, Mh. Chem. 96, 585 (1965)

$D_4^{20}$  0,9605 ergebenden Molrefraktionen nach *Eisenlohr* (ber. 278,4, gef. 275,8) und nach *Lorentz—Lorenz* (ber. 52,9, gef. 52,2) stehen in Übereinstimmung mit der Struktur. Sie wird weiterhin gestützt durch das Protonenresonanzspektrum. 3 Signale im Intensitätsverhältnis 4 : 2 : 12 liegen bei  $\tau$  7,23 (N—CH<sub>2</sub>—, Dublett,  $J = 8,0$  Hz), 8,81 (NH) und 9,96 ppm [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 80proz. Lösung von V in Benzol].

V zeigt eine große Neigung zur Polykondensation bzw. Polymerisierung; die Substanz ist nur bei tiefen Temperaturen und in Ampullen unter Vak. einige Zeit haltbar. Ihre Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln ist gut. Mit Wasser oder Methanol zersetzt sie sich heftig.



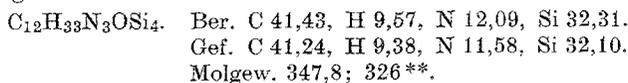
Einen weiteren kohlenstoffhaltigen, diesmal aber sechsgliedrigen Silicium-Stickstoff-Ring erhält man über Rk. (7) aus der Kombination von 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan und N,N'-Bis(trimethylsilyl)-harnstoff:



*Reaktion (7)*: 20,4 g (0,1 Mol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff<sup>11</sup> und 20,2 g (0,2 Mol) Triäthylamin wurden durch längeres Rühren und Erhitzen in 500 ml Äther gelöst. Dazu tropften bei 20° innerhalb 30 Min. 22 g (0,1 Mol) 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan, wobei sich die Lösung stark erwärmte. Nach weiterem 24stdg. Rühren sowie Filtrieren des et<sub>3</sub>NHCl (27 g) begann beim Abziehen des Lösungsmittels VI feinkristallin auszufallen. Umkristallisation aus Äther ergab 12 g (35%).

*1,3-Bis(trimethylsilyl)-4,4,5,6,6-pentamethyl-1,3,5-triaza-4,6-disilacyclohexan-2-on* (VI)

kristallisiert in feinen, farblosen Nadeln, die zwischen 130 und 140° unter Zersetzung schmelzen.



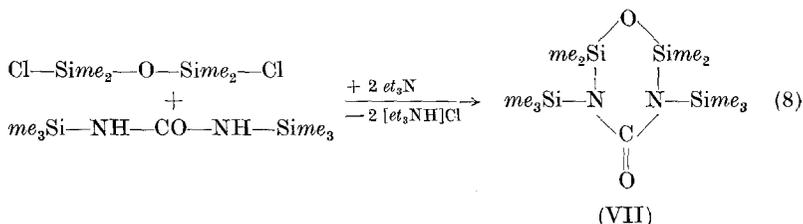
\* Kryoskopisch in Cyclohexan.

\*\* Ebullioskopisch in Diäthyläther.

<sup>11</sup> U. Wannagat, H. Bürger, C. Krüger und J. Pump, Z. anorg. allgem. Chem. 321, 208 (1963).

1,3-Dichlortetramethyldisilazan an Stelle des Pentamethylderivats in Rk. (7) führte nur zu Verbindungen, die zwar (VI) ähnlich waren (NH statt Nme), aber nicht analysenrein isoliert werden konnten.

Den zu VI analogen Ring mit O in Position 3 erhält man über Rk. (8)



*Reaktion (8)*: Die Durchführung erfolgte genau wie bei Rk. (7), nur wurden anstatt des 1,3-Dichlorpentamethyldisilazans 20,3 g (0,1 Mol) 1,3-Dichlortetramethyldisiloxan in 200 ml absol. Äther zugetropft. VII fiel in einer Ausb. von 12,7 g (38%) an.

*3,5-Bis(trimethylsilyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxa-3,5-diaza-2,6-disilacyclohexan-4-on (VII)*

besteht aus feinen, nadelförmigen Kristallen, die zwischen 125 und 135° unter Zersetzung schmelzen und nur mäßig in PÄ, Äther, Benzol oder Cyclohexan löslich sind. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer gesättigten Substanzlösung in Dioxan zeigt ein Signal der (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Protonen bei τ 9,96 und ein Signal der (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Protonen bei τ 9,88 ppm im erwarteten Intensitätsverhältnis 2 : 3.

C<sub>11</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>. Ber. C 39,47, H 9,03, N 8,36, Si 33,56.  
 Gef. C 40,17, H 9,05, N 8,40, Si 32,85.  
 Molgew. 334,71; 324\*.

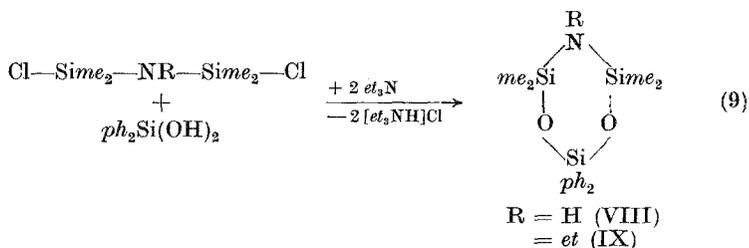
Im Massenspektrum findet sich der Molekülpeak überraschenderweise bei *M* + 18. Da das Spektrum erst bei Temperaturen ab 100° zu beobachten ist, liegt die Aufspaltung von VII mit einem Molekül Wasser nahe.

Dies deckt sich mit der überraschend guten Löslichkeit von VII in Wasser. Beim Einengen einer solchen Lösung kristallisiert eine weiße Substanz, die bei 65—70° schmilzt, bei weiterem Erhitzen aber bei 110—130° Zersetzung zu teilweise festen Produkten erleidet.

1,3-Dichlordisilazane kondensieren sich mit Silandiolen nach dem Bauprinzip<sup>8</sup> 3 + 3 zu sechsgliedrigen Cyclotrisildioxazan-Ringen (Rk. 9). Dieses neuartige Bauprinzip gestattet vor allem die Synthese von Cyclotrisildioxazanen mit variierten Substituenten in Position 1, 3, 4 und 5. Über analoge Kondensationen mit Diaminosilanen wird an anderer Stelle berichtet<sup>12</sup>.

\* Ebullioskopisch in Diäthyläther.

<sup>12</sup> U. Wannagat und D. Labuhn, in Vorbereitung.



*Reaktion (9):* Zu 21,6 g (0,1 Mol) Diphenylsilandiol und 20,2 g (0,2 Mol) Triäthylamin in 100 ml Benzol wurden langsam 20 g (0,1 Mol) 1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan [bzw. 22,7 g (0,1 Mol) 1,3-Dichlor-2-äthyl-tetramethyldisilazan] in 100 ml Benzol gegeben. Unter Erwärmung fiel sofort ein Niederschlag. Nach kurzem Rückflußerhitzen, Abdestillieren des Benzols und Aufnehmen in Ligroin (100/120°) ließen sich 26 g (ber. 27 g)  $et_3\text{NHCl}$  abfiltrieren. Beim Einengen der Lösung kristallisierte VIII aus; ölige Anteile, vermutlich offenkettige Polymere  $[-me_2\text{Si—NH—}me_2\text{Si—O—Si}ph_2\text{—O—}]_x$ , blieben zurück. Im Falle von IX hinterblieben 37 g eines Öls, aus dem sich durch Fraktionierung im Vak. 13 g IX isolieren ließen (nicht analysenrein; auch hier hatten sich größere Mengen polymerer Anteile gebildet).

*1,1-Diphenyl-3,3,5,5-tetramethyl-cyclo-1,3,5-trisil-2,6-diox-4-azan (VIII)*

kristallisiert aus  $P\ddot{A}$  bzw. aus  $\text{CCl}_4$  in Nadeln (Schmp. 99°). Das Signal der Methylprotonen des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums liegt bei  $\tau$  9,90 ppm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si}_3$ . Ber. C 55,61, H 6,71, N 4,05, Si 24,38.  
 Gef. C 55,64, H 6,31, N 4,03, Si 24,74.  
 Molgew. 345,63; 353.

*1,1-Diphenyl-3,3,5,5-tetramethyl-4-äthyl-cyclo-1,3,5-trisil-2,6-diox-4-azan (IX)*

siedet bei 117—119°/0,07 Torr.

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Si}_3$ . Ber. C 57,85, H 7,28, N 3,74, Si 22,51.  
 Gef. C 56,53, H 6,53, N 3,87, Si 23,69.  
 Molgew. 373,69; 353.

Unser Dank gilt den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Bereitstellung von Dimethyl- und Diphenyldichlorsilan, der Wacker-Chemie, Werk Burghausen, für die Überlassung von Oktamethylcyclotetrasiloxan als Ausgangsmaterial für das 1,3-Dichlortetramethyldisiloxan sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung mit Sachmitteln.