

Darstellung von Cyclotrisilazanen durch Kondensation von Bis(alkylamino)silanen mit 1,3-Dichlordisilazanen

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 116. Mitt.¹)

Von

U. Wannagat² und D. Labuhn³

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 1. Juni 1973)

Preparation of Cyclotrisilazanes by Condensation of Bis(alkylamino)silanes with 1,3-Dichlorodisilazanes. (Chemistry of Silicon—Nitrogen Compounds, CXVI)

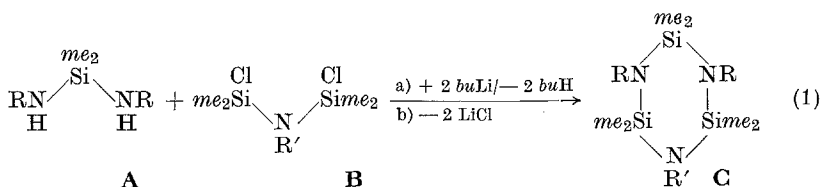
The title reaction (compare equ. 1) leads with yields of about 40% to the so far unknown compounds I to VI with various substituents on the N atoms in positions 2/4- and in 6. Some physical data are recorded in Table 1.

Der Aufbau eines sechsgliedrigen Rings „ $c\text{-Si}_3\text{N}_3$ “ (Cyclotrisilazans) aus einzelnen bekannten Struktureinheiten mit α, ω -difunktionellen Endgliedern läßt sich theoretisch mannigfach variieren: $3 \text{ Si} + 3 \text{ N} \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_3$ ⁴, $3 \text{ SiN} \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_3$ ⁵, $\text{Si}_2\text{N} + \text{SiN}_2 \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_3$, $\text{Si}_2\text{N}_2 + \text{SiN} \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_3$, $3 c\text{-Si}_2\text{N}_2 \rightarrow 2 c\text{-Si}_3\text{N}_3$ ⁷, $\text{Si}_3\text{N}_2 + \text{N} \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_3$ ⁶, $\text{Si}_2\text{N}_3 + \text{Si} \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_3$ ⁷, $\text{Si}_3\text{N}_3(\text{kette}) \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_3$ ⁸, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{N} \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_3$ ⁹, $3 c\text{-Si}_4\text{N}_4 \rightarrow 4 c\text{-Si}_3\text{N}_3$ ¹⁰, $3 \text{ Si}_2\text{N}_3 - 3 \text{ N} \rightarrow 2 c\text{-Si}_3\text{N}_3$ ¹⁰. In diesem abgekürzten System sollen Si für $-\text{SiR}_2-$ und N für $-\text{NR}'-$ als Strukturglieder stehen und gleichzeitig Cl— bzw. RNH— als (nicht aufgeführte) funktionelle Gruppen an Si sowie H (in Gegenwart von R_3N) bzw. Li als funktionelle Gruppen an N dienen. Alle genannten Verfahren — bis auf das dritte und vierte — sind bisher erfolgreich durchgeführt worden.

Uns gelang nunmehr auch die Verwirklichung des Synthesepinzips $\text{Si}_2\text{N} + \text{SiN}_2 \rightarrow c\text{-Si}_3\text{N}_3$ durch gezielte Kondensation in hoher Verdünnung¹¹ der beiden dreigliedrigen Struktureinheiten der Bis(alkylamino)silane (**A**) und der 1,3-Dichlordisilazane (**B**) gemäß Rk. (1)¹².

Es entstanden die bisher unbekanntes Derivate I bis VI der Cyclotrisilazane (**C**) mit variierten Substituenten an N in 2/4- bzw. in 6-Stellung. Die Ausbeuten (Tab. 1) waren mit 35—40% nicht besonders gut, lagen aber durchaus im Rahmen vergleichbarer Ringsynthesen.

Reaktion (1): Man tropft bei Raumtemp. 86 g (0,2 Mol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in Hexan zu einer Lösung von 0,1 Mol **A** in 300 ml Petroläther (35/50°) (= *PÄ*), kühlt nach abgeschlossener Butanentwicklung auf 0°, tropft dann unter kräftigem Rühren langsam eine Lösung von 0,1 Mol **B** in 400 ml *PÄ* hinzu, rührt noch 10 Stdn. bei 20°, erwärmt 3 Stdn. zum Rückfluß, filtriert vom ausgefallenen LiCl,



	R'	R	Formel *
I	<i>me</i>	<i>et</i>	C ₁₁ H ₃₁ N ₃ Si ₃
II	<i>me</i>	<i>pr</i>	C ₁₃ H ₃₅ N ₃ Si ₃
III	<i>me</i>	<i>bu</i>	C ₁₅ H ₃₉ N ₃ Si ₃
IV	<i>et</i>	<i>et</i>	C ₁₂ H ₃₃ N ₃ Si ₃
V	<i>et</i>	<i>pr</i>	C ₁₄ H ₃₇ N ₃ Si ₃
VI	<i>et</i>	<i>bu</i>	C ₁₆ H ₄₁ N ₃ Si ₃

* Alle angegebenen Bruttoformeln wurden durch Analyse (CH, N, Si) sowie durch Molekulargewichtsbestimmung (ebull. in Diäthyläther) gesichert.

zieht das Lösungsmittel im Vak. ab und destilliert das verbliebene Rohprodukt zweimal fraktionierend im Ölpumpenvakuum über eine *Vigreux*-Kolonnen.

Die neu dargestellten Verbindungen fielen als farblose Flüssigkeiten an und entsprachen in ihren Eigenschaften völlig den analogen, auf anderen Wegen in großer Zahl dargestellten Si-Hexamethyl-cyclo-trisilazanen mit Organylsubstituenten an N¹³. Ihre Siedepunkte, Brechungsindizes und Dichten sind in Tab. 1 niedergelegt. Als Bestätigung für die Struktur können die totale Elementaranalyse, ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen sowie die Molrefraktionen nach *Lorentz-Lorenz* (MR_L) und nach *Eisenlohr* (MR_E) gewertet werden (Tab. 1).

Die IR-Spektren waren infolge der Organylgruppen sehr bandenreich. Die charakteristische $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ -Schwingung lag wie erwartet im Bereich um 930 cm⁻¹. Als Beispiel sei das IR-Spektrum für III angeführt: ν CH-Bereich: 2970 vs, 2945 vs, 2905 s, 2885 s, 2875 s, 2820 w; δ CCH- und $\delta_{\text{as}}\text{SiCH}_3$ -Bereich: 1479 w, 1468 w, 1410 vw, 1380 w, 1370 w,

Tabelle 1. *Physikalische Daten der Cyclotrisilazane I bis VI*

Lfd. Nr.	R'	R	°C	Sdp., Torr	n_D^{20}	D_4^{20}	MR_L		MR_E		% Ausb. nach Rk. (I)
							ber.	gef.	ber.	gef.	
I	<i>me</i>	<i>et</i>	59	1	1,4594	0,9090	87,40	87,16	425,35	422,73	40
II	<i>me</i>	<i>pr</i>	84	1	1,4603	0,9015	96,68	96,66	466,45	464,02	38
III	<i>me</i>	<i>bu</i>	93	1	1,4628	0,9098	105,96	104,74	507,75	505,72	34
IV	<i>et</i>	<i>et</i>	64	1	1,4599	0,9057	92,04	91,86	445,95	443,54	41
V	<i>et</i>	<i>pr</i>	88	1	1,4635	0,9118	101,32	100,13	487,15	485,46	36
VI	<i>et</i>	<i>bu</i>	97	1	1,4633	0,9047	110,60	109,63	528,85	526,52	37

1313 w; δ_s SiCH₃ 1258 vs, ρ NCH₃ und CCH₃ 1192 w, 1168 m, 1155 m, ν NC 1090 vs, ν CC 978 s, 965 s, ν_{as} SiNSi 912 vs, ρ SiCH₃ 849 m, 816 s, ν_{as} SiC₂ 784 vs, 746 w, 730 w, ν_s SiC₂ 675 w, 668 w, 608 vw.

Die Protonenresonanzspektren von I bis III, in Chloroform als Lösungsmittel und innerer Standard aufgenommen, liefern einen weiteren Strukturbeweis. Alle Signale bzw. Signalgruppen zeigen die erwarteten relativen Intensitäten und chemischen Verschiebungen:

I	<i>et</i> N—Si(CH ₃) ₂ — <i>Nme</i>	9,88	N—CH ₂ —C (Q)	7,13
	<i>et</i> N—Si(CH ₃) ₂ — <i>Net</i>	9,87	N—CH ₃	7,55
	N—C—CH ₃ (T) 8,97			
II	<i>pr</i> N—Si(CH ₃) ₂ — <i>Nme</i>	9,93	N—CH ₂ —C (M)	7,33
	<i>pr</i> N—Si(CH ₃) ₂ — <i>Npr</i>	9,91	N—CH ₃	7,58
	C—C—CH ₃ (T)	9,21	C—CH ₂ —C (M)	8,67
III	<i>bu</i> N—Si(CH ₃) ₂ — <i>Nme</i>	9,98	N—CH ₂ —C (M)	7,30
	<i>bu</i> N—Si(CH ₃) ₂ — <i>Nbu</i>	9,95	N—CH ₃	7,58
	C—C—CH ₃ (M)	9,13	C—CH ₂ —C (M)	8,75

(Alle Werte in τ [ppm].)

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln und der Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen.

Literatur

- ¹ 115. Mitt.: U. Wannagat, K. P. Giesen und H. H. Falius, Mh. Chem. **104**, 1444 (1973).
- ² Sonderdrucke über Prof. Dr. U. Wannagat, Inst. f. Anorg. Chemie der Techn. Univ., Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland.
- ³ Mit Auszügen aus der Dissertation D. Labuhn, Techn. Univ. Braunschweig, 1973.
- ⁴ S. D. Brewer und C. P. Haber, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3888 (1948).
- ⁵ E. W. Abel und R. P. Bush, J. Inorg. Nuclear Chem. **26**, 1685 (1964); L. W. Breed und R. L. Elliott, Inorg. Chem. [Washington] **3**, 1622 (1964).
- ⁶ U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. organometal. Chem. **7**, 203 (1967).
- ⁷ K. Lienhard und E. G. Rochow, Angew. Chem. **75**, 638 (1963); Z. anorg. allg. Chem. **331**, 316 (1964).
- ⁸ L. Gerschler und U. Wannagat, J. organometal. Chem. **29**, 217 (1971).
- ⁹ U. Wannagat und L. Gerschler, Ann. Chem. **744**, 111 (1971).
- ¹⁰ U. Wannagat und L. Gerschler, Inorg. Nuclear Chem. Letters **7**, 285 (1971).
- ¹¹ U. Wannagat, Chemiker-Ztg. **97**, 105 (1973).
- ¹² *me* = Methyl, *et* = Äthyl, *pr* = n-Propyl, *bu* = n-Butyl.
- ¹³ Siehe z. B. I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems I. London: Wiley-Interscience, 1970.