

## Si-Chlor-oktamethyl-cyclotrisilazan und seine Derivate

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

Von

U. Wannagat<sup>2</sup> und V. Paul<sup>3</sup>

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

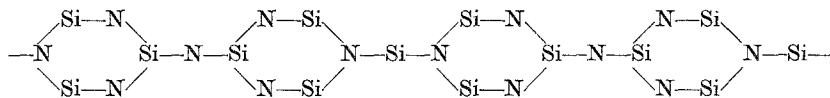
(Eingegangen am 26. August 1974)

*Si-Chlorooctamethylcyclotrisilazane and Derivatives. (Chemistry  
of Silicon—Nitrogen Compounds, 125)*

The title compound **1 b**, formed by equation (1), reacts with different amines and metallated amines via equations (2), (3) and (4) to give the compounds **2—7**, partially with the formerly unknown SiN-skeletons (NSi)<sub>3</sub>NSi<sub>2</sub> and (NSi)<sub>3</sub>N(SiN)<sub>3</sub>.

### 1. Einführung

Einheitliche definierte Polysilazanketten (—N—Si—)<sub>x</sub> sind bisher trotz vieler Bemühungen nicht erhalten worden. Bei der Kondensation von Dichlorsilanen und Ammoniak (bzw. primären Aminen) bilden sich fast ausschließlich ringförmige Verbindungen, und Versuche, Cyclotrisilazane polymerisierend zu öffnen, führten nur zu unübersichtlichen Materialien, die noch hohe Ringgehalte aufwiesen<sup>4, 5</sup>. Wir fragten uns, ob, diesen Erfahrungen der SiN-Chemie folgend, einheitliche Polymere des Typs

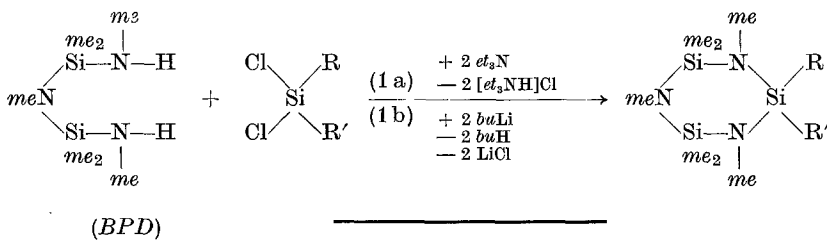


synthetisierbar seien. Zum Vorstudium dazu galt es, Systeme aufzubauen, wie sie in dieser und der darauf folgenden Veröffentlichung abgehandelt werden sollen:



2. Si-Chlor-oktamethyl-cyclotrisilazan  
 und seine Aminoderivate

Die Synthese des Si-Chlor-oktamethyl-cyclotrisilazans (**1 b**) erfolgte gemäß Rk. (1) aus Bis(methylamino)-pentamethyl-disilazan (= *BPD*) und Methyltrichlorsilan ( $R = me$ ,  $R' = Cl$ ). Läßt sich Siliciumtetrachlorid noch in Gegenwart von Triäthylamin als Chlorwasserstoff-acceptor in das Cyclotrisilazan **1 a** überführen<sup>6</sup> [Rk. (1 a)], so gelingt dies mit Dimethylchlorsilan (zu **1 c**) nur nach vorhergehender Metallierung des Disilazans<sup>7</sup> [Rk. (1 b)]. Es zeigte sich nun, daß Methyltrichlorsilan ebenfalls noch in Gegenwart von Triäthylamin zu **1 b** reagierte, daß jedoch die Ausbeute über den Weg der Rk. (1 b) etwas günstiger ausfiel.



<b>1</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
R	Cl	<i>me</i>	<i>me</i>
R'	Cl	Cl	<i>me</i>

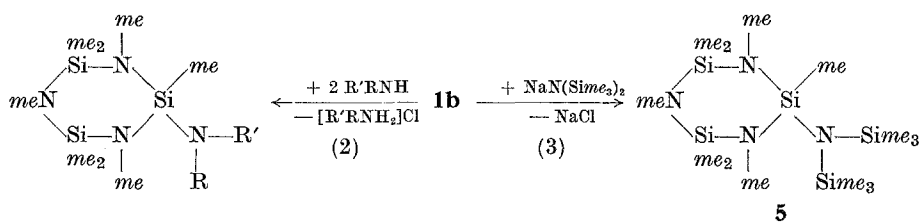
Rk. (1a): Man löst 102,5 g (0,5 Mol) *BPD* und 108 g (1,07 Mol) Triäthylamin in etwa 1500 ml Petroläther (40/70°) (= *PÄ*), läßt unter starkem Rühren und Eiskühlung 70 g (0,5 Mol) frisch destilliertes Methyltrichlorsilan zutropfen, rührt bei 20° noch 12 Stdn. weiter, filtriert vom ausgefallenen  $Et_3NHCl$ , destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert schließlich den Rückstand im Vak. über eine Vigreux-Kolonnen (20 cm). Bei 105 bis 110°/10 Torr gehen 84 g (67%) **1 b** über, die zu spröden, durchsichtigen Kristallen, Schmp. 46°, erstarren.

Rk. (1b): Man löst 41 g (0,2 Mol) *BPD* in 1000 ml *PÄ*, gibt unter starkem Rühren 170 g (0,4 Mol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in Hexan langsam hinzu, rührt etwa 24 Stdn. weiter, tropft dann unter Eiskühlung eine Lösung von 28 g (0,2 Mol) Methyltrichlorsilan zu, kocht nach 24stdg. Rühren bei 20° kurz auf, filtriert vom ausgefallenen  $LiCl$  und arbeitet wie bei Rk. (1a) auf. Bei 105–110°/10 Torr fallen 37,2 g (76%) **1 b** an.

Die Reaktivität einer  $SiCl$ -Gruppierung wird mit zunehmender Substituierung des Si durch Aminogruppen, vor allem aber durch Silylaminogruppen herabgesetzt. Sie ist in **1 b** aber noch groß genug, um auf Ammoniak, Methylamin oder Dimethylamin anzusprechen.

Rk. (2): a) Man löst 14 g (0,05 Mol) **1 b** in 250 ml Benzol und leitet bei 80 °C in die Lösung unter Rühren während etwa 6 Stdn. langsam aus einer Stahlflasche Ammoniak (bzw. Methylamin bzw. Dimethylamin) ein, filtriert nach Abkühlen von den ausgefallenen Chloriden [ $\text{NH}_4\text{Cl}$  gef. 2,10, ber. 2,66 g;  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$  gef. 2,70, ber. 3,36 g;  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  gef. 3,06, ber. 4,05 g], destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert den Rückstand im Vak. über eine kurze Vigreux-Kolonne.

b) Analog in 250 ml *PÄ* unter 4stdg. Einleiten der Amine bei 20° sowie anschließendem 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß ergibt 2,2 bzw. 2,8 bzw. 3,2 g der entsprechenden (Methyl-) Ammoniumchloride.



	2	3	4
R	H	H	me
R'	H	me	me

Hierbei fallen an als *Oktamethylcyclotrisilazane* die (Si)-Derivate: *Amino-* (**2**) mit a) 8,2 g (63%); b) 9,0 g (69%), Sdp.<sub>10</sub> 100—102° und Schmp. 39°; *Methylamino-* (**3**) mit a) 8,9 g (64%); b) 9,5 g (69%), Sdp.<sub>10</sub> 98—100°,  $n_D^{20}$  1,459,  $d_4^{20}$  0,972, sowie *Dimethylamino-* (**4**) mit a) 8,6 g (60%); b) 9,3 g (64%), Sdp.<sub>10</sub> 102—104°,  $n_D^{20}$  1,465 und  $d_4^{20}$  1,465. **1 b** und **2** bilden niedrigschmelzende, farblose Kristalle aus, **3** und **4** sind bei Raumtemperatur wasserklare, ölige Flüssigkeiten. Alle lösen sich leicht in den üblichen inerten organischen Lösungsmitteln.

Die SiCl-Gruppierung in **1 b** läßt sich auch mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (=NBA) zur Reaktion bringen. Über Rk. (3) entsteht dabei das Derivat **5** mit einem bisher nicht bekannten neungliedrigen  $\text{Si}_5\text{N}_4$ -Silicium—Stickstoff-Gerüst.

Rk. (3): Man erwärmt 14 g (0,05 Mol) **1 b** und 9,2 g (0,05 Mol) NBA in 250 ml Toluol unter Rühren langsam auf 110° und beläßt weitere 24 Stdn. bei dieser Temperatur. Anfangs wird das Medium durch Inlösengehen des NBA klar, später fällt NaCl aus. Man filtriert nach Abkühlen auf Raumtemp., destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert über eine kurze Vigreux-Kolonne. Neben 1,63 g nicht reagiertem **1 b** folgen 8,13 g (40%) **5**.

Si-Bis(trimethylsilyl)amino-oktamethyl-cyclotrisilazan (**5**) ist eine ölige, wasserklare, gut lösliche, bei 135—137°/10 Torr siedende Flüssigkeit,  $n_D$  1,477,  $d_4^{20}$  0,934.

### 3. Bis[oktamethylcyclotrisilazanyl-(Si)]-methylamin (**7**)

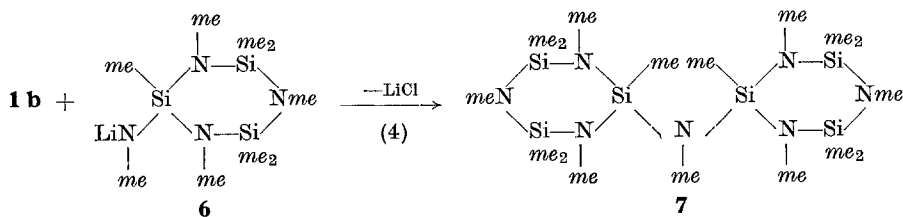
Die Synthese des zuvor unbekanntes 13gliedrigen  $\text{Si}_6\text{N}_7$ -Silicium—Stickstoff-Gerüsts (**A**) gelingt schließlich in der Verbindung **7**

Tabelle 1. *Molgewichtsbestimmungen, Elementaranalysen und Molrefraktionen der neu dargestellten Verbindungen*

Lfd. Nr.	Bruttoformel	ber. gef.	Molgew. <sup>a</sup>	% C	% H	% N	% Si	$MR_L$	$MR_E$
<b>1 b</b>	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{Si}_3$		281,79	34,09	8,52	14,84	29,88	—	—
			268	35,2	8,3	14,5	29,5	—	—
<b>2</b>	$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Si}_3$		262,56	36,65	9,98	21,34	32,08	—	—
			247	36,6	9,8	21,1	31,4	—	—
<b>3</b>	$\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_3$		276,47	39,08	10,21	20,26	30,45	78,92	408,3
			261	38,6	9,7	19,7	29,5	77,42	402,1
<b>4</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Si}_3$		290,59	41,33	10,42	19,28	28,97	83,67	432,3
			271	40,5	10,7	18,5	28,2	81,43	427,4
<b>5</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Si}_5$		406,87	41,32	10,40	13,76	34,50	122,5	600,9
			394	40,6	10,1	13,7	34,2	123,0	596,8
<b>7</b>	$\text{C}_{17}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{Si}_6$		522,16	39,10	9,85	18,77	32,27	—	—
			521	38,3	9,8	18,7	31,4	—	—

<sup>a</sup> Kryoskop. in Benzol bzw. ebullioskop. in Diäthyläther.

durch Umsetzung von **1 b** mit dem metallierten Derivat von **3** (= **6**) gemäß Rk. (4):



Rk. (4): Zu einer gerührten Lösung von 6,9 g (0,025 Mol) **3** in 50 ml *PÄ* tropfen bei 20° langsam 10,5 g (0,025 Mol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in *n*-Hexan. 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt die Reaktion. **6** ist in *PÄ* schlecht löslich und trübt daher den Ansatz.

Tabelle 2.  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  der neu dargestellten Verbindungen

	<b>1 b</b> *	**	<b>2</b> *	<b>3</b> *	<b>4</b> *	<b>5</b> *	<b>7</b> **
Si—CH <sub>3</sub>	9,91 (4) 9,57 (1)	9,86 (1) 9,76 (4)	9,98 (5) ***	10,11 (1) 10,00 (4)	9,98 (5) ***	9,97 (1) 9,92 (4) 9,75 (6)	9,73 (8) 9,58 (2)
N—CH <sub>3</sub>	7,59 (1) 7,50 (2)	7,53 (1) 7,42 (2)	7,60 (1) 7,55 (2)	7,69 (1) 7,61 (3)	7,69 (2) 7,60 (1) 7,55 (2)	7,62 (1) 7,55 (2)	7,51 (2) 7,45 (4) 7,38 (1)

\* Lösungsmittel und interner Standard: CHCl<sub>3</sub>.

\*\* Lösungsmittel Benzol, interner Standard Cyclohexan.

\*\*\* Signal enthält Schulter.

Werte in  $\tau$  (ppm); in Klammern relative Intensitäten.Tabelle 3. IR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen (in Substanz bzw. in Nujol-Suspension; mit Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ , Intensitäten und Zuordnung der Banden)

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>7</b>
$\nu$ NH		3510 w 3430 w	3360 m			
				2920 s		
$\nu$ CH			2860 s 2770 s 2770 m	2860 s 2770 m	2860 s 2770 s 2770 m	
$\delta_{\text{as}}$ (N)CH <sub>3</sub>			1470 w	1470 w		
$\delta_{\text{as}}$ (Si)CH <sub>3</sub>				1408 w	1390 w	
$\delta_{\text{s}}$ (N)CH <sub>3</sub>			1350 w	1298 m		
$\delta_{\text{s}}$ (Si)CH <sub>3</sub>	1250 vs	1250 vs	1250 vs	1250 vs 1205 s	1250 vs 1205 s	1250 vs 1205 s
$\rho$ (N)CH <sub>3</sub>	1190 s	1197 s	1197 s 1093 s	1190 s		
$\nu$ CN	1055 vs	1058 vs	1053 vs	1055 vs	1055 vs	1055 vs
$\nu_{\text{s}}$ CNC				996 m		
$\nu_{\text{as}}$ SiNSi	935 vs	939 vs	935 vs	934 vs	943 s 926 vs 900 s 870 m	935 vs 885 s
$\rho$ SiCH <sub>3</sub>	840 m 813 m	840 m 813 m	850 w 813 s	840 w 813 m	847 m 813 m	833 m 813 m
$\nu_{\text{as}}$ CSiC	794 s 781 s	781 s	775 s	793 s 775 s	787 m	798 w 780 s
$\nu_{\text{s}}$ CSiC	680 m		724 m	729 m	704 m	704 m

Nach Erkalten werden 7,1 g (0,025 Mol) **1 b** in 20 ml *P*Ä unter Rühren zugetropft. Man erhitzt unter Rückfluß weitere 12 Std., zentrifugiert dann bei Raumtemp. das ausgefallene LiCl ab (gef. 0,9 g, ber. 1,06 g). Nach Einengen der Lösung kristallisiert eine gelbliche Substanz, die, aus sehr wenig *P*Ä umkristallisiert, in weißen, kurzen Nadeln anfällt und sich als **7** erweist; Ausb. 8,3 g (64%).

**7** schmilzt bei 69°. Die Verbindung löst sich leicht in den üblichen inerten organischen Lösungsmitteln und ist relativ unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit.

#### 4. Strukturbeweise

für die neu dargestellten Verbindungen ergeben sich aus den — nicht immer ganz befriedigend anfallenden — Werten für die Molrefraktionen nach *Lorentz—Lorenz* ( $MR_L$ ) und nach *Eisenlohr* ( $MR_E$ ), aus den Elementaranalysen, Molgewichtsbestimmungen (alle in Tab. 1), den  $^1H$ -NMR- (Tab. 2) und den IR-Spektren (Tab. 3). Es ist danach möglich, daß nicht alle Verbindungen in hoher Reinheit vorlagen.

Im Falle von **7** wurde auch ein *Massenspektrum* aufgenommen. Es zeigt den Molekülpeak *M* bei  $m/e = 521$  sowie Peaks wichtiger Fragmente bei 506 ( $M-me$ ), 332 ( $M-Si_2N_2me_7$ ) und 246 ( $M-Si_3N_4me_9$ ). Aus den  $^1H$ -NMR-Spektren — mit Chloroform bzw. Benzol als Lösungsmittel — erkennt man die übliche Verschiebung in Benzol der an Si und N gebundenen Methylprotonen in Silicium—Stickstoff-Verbindungen zu niedrigeren  $\tau$ -Werten hin (**2**, **7**). Liegt das Signal für die  $N_2Si(Cl)CH_3$ -Gruppe in **1 b** bei  $\tau = 9,57$  im erwarteten Bereich, so überrascht der tiefe Wert für die analoge  $N_2Si(CH_3)Nme$ -Gruppe in **7** bei  $\tau = 9,58$  (Benzol). Die an N gebundenen Methylprotonen lassen sich für die Gruppierung  $H_3C-N_{Si_2N}^{Si_2N}$  dem Bereich um  $\tau = 7,60$ , für  $H_3C-N_{Si_2N}^{Si_2N}$  dem Bereich  $\tau = 7,50-7,55$  und für das außerhalb des Rings befindliche N dem Bereich  $\tau = 7,69$  zuordnen. Es überrascht, daß in **3** das Signal für die  $HN(CH_3)$ -Gruppe nicht aufgespalten ist und daß außerdem die Signale für die Ring-N( $CH_3$ )-Gruppen zusammenfallen.

Die IR-Spektren im Bereich 700 bis  $3500\text{ cm}^{-1}$  zeigen die erwarteten Banden, so für die  $NH_2$ -Gruppe in **2** oder die NH-Gruppe in **3**, zusätzliche  $\nu_{as}SiNSi$ -Schwingungen in **5** und **7**, im übrigen alle den Bauelementen  $Si(CH_3)_2$ ,  $NCH_3$  und  $SiNSi$  zukommenden Schwingungen.

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln, und der Bayer-AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen.

**Literatur**

- <sup>1</sup> 124. Mitt.: *U. Wannagat, M. Schlingmann und H. Autzen*, Chemiker-Ztg. **98**, 111 (1974).
- <sup>2</sup> Sonderdrucke über Prof. Dr. *U. Wannagat*, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland.
- <sup>3</sup> Mit Auszügen aus der Dissertation *V. Paul*, Techn. Univ. Braunschweig, 1973.
- <sup>4</sup> *C. R. Krüger und E. G. Rochow*, Angew. Chem. **74**, 588 (1962).
- <sup>5</sup> *K. A. Andrianov und G. Ya. Rumba*, Vysokomol. Soedin. **4**, 1060 (1962).
- <sup>6</sup> *U. Wannagat, O. Smrekar und R. Braun*, Mh. Chem. **100**, 1916 (1969).
- <sup>7</sup> *K. Lienhard und E. G. Rochow*, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 307 (1964).

*Prof. Dr. U. Wannagat  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Braunschweig  
Postfach 3329  
D-3300 Braunschweig  
Bundesrepublik Deutschland*