

Si-Chlor-oktamethyl-cyclotrisilazan und seine Derivate

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

Von

U. Wannagat² und V. Paul³

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

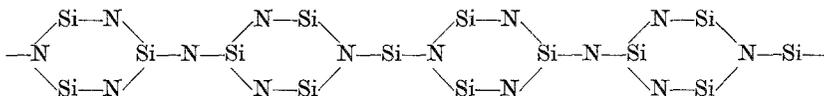
(Eingegangen am 26. August 1974)

*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)₃NSi₂ and (NSi)₃N(SiN)₃.

1. Einführung

Einheitliche definierte Polysilazanketten $(-N-Si-)_x$ 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^{4, 5}. Wir fragten uns, ob, diesen Erfahrungen der SiN-Chemie folgend, einheitliche Polymere des Typs

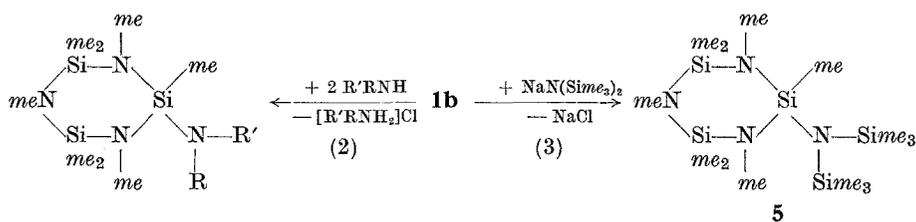


synthetisierbar seien. Zum Vorstudium dazu galt es, Systeme aufzubauen, wie sie in dieser und der darauf folgenden Veröffentlichung abgehandelt werden sollen:



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 [NH_4Cl 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.₁₀ 100—102° und Schmp. 39°; *Methylamino-* (**3**) mit a) 8,9 g (64%); b) 9,5 g (69%), Sdp.₁₀ 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.₁₀ 102—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 Si_5N_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**.

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

	1 b *	**	2 *	3 *	4 *	5 *	7 **
Si—CH ₃	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 ₃	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: CHCl₃.

** Lösungsmittel Benzol, interner Standard Cyclohexan.

*** Signal enthält Schulter.

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

	1	2	3	4	5	7
ν NH		3510 w 3430 w	3360 m			
				2920 s		
ν CH			2860 s 2770 s 2770 m	2860 s 2770 m	2860 s 2770 s 2770 m	
δ_{as} (N)CH ₃			1470 w	1470 w		
δ_{as} (Si)CH ₃				1408 w	1390 w	
δ_{s} (N)CH ₃			1350 w	1298 m		
δ_{s} (Si)CH ₃	1250 vs	1250 vs	1250 vs	1250 vs 1205 s	1250 vs 1205 s	1250 vs 1205 s
ρ (N)CH ₃	1190 s	1197 s	1197 s 1093 s	1190 s		
ν CN	1055 vs	1058 vs	1053 vs	1055 vs	1055 vs	1055 vs
ν_{s} CNC				996 m		
ν_{as} SiNSi	935 vs	939 vs	935 vs	934 vs	943 s 926 vs 900 s 870 m	935 vs 885 s
ρ SiCH ₃	840 m 813 m	840 m 813 m	850 w 813 s	840 w 813 m	847 m 813 m	833 m 813 m
ν_{as} CSiC	794 s 781 s	781 s	775 s	793 s 775 s	787 m	798 w 780 s
ν_{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 τ -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 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

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