

Untersuchungen an metallierten Oktamethylcyclotrisilazanen und ihren Derivaten

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 126. Mitt.¹

Von

U. Wannagat² und V. Paul³

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

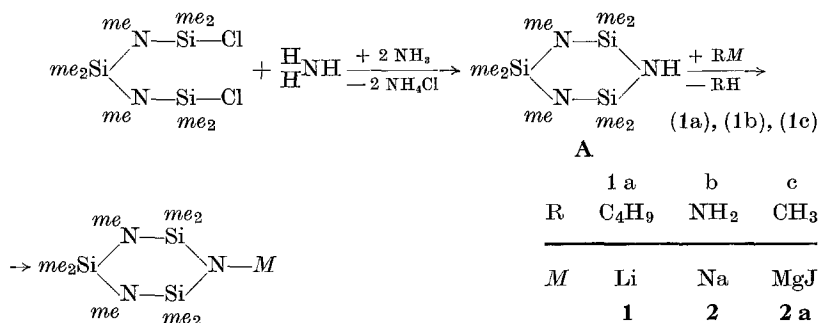
(Eingegangen am 26. August 1974)

Investigations with Metallated Octamethylcyclotrisilazanes and their Derivatives. (Chemistry of Silicon—Nitrogen Compounds, 126)

Metallation of the title compound via equ. (1) leads to the lithium and sodium derivatives **1** and **2** respectively. **2** can be reacted with chlorosilanes forming **3—5**. Amination of **4** gives **6—8**. The formation of **7** via equ. (5) is discussed. Attempts to synthesize compounds **G** and **E** failed.

Lithium- (**1**) und Natrium-oktamethylcyclotrisilazan (**2**)

Oktamethylcyclotrisilazan (**A**) wurde bereits früher im Arbeitskreis⁴ dargestellt, jedoch nur strukturell untersucht und nicht weiter auf die chemische Reaktionsbereitschaft der NH-Gruppe hin überprüft.



Wir fanden nun, daß **A** gemäß der Bestimmung nach Zerevitinoff (Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid) „aktiven“ Wasserstoff besitzt.

So wurden bei zwei Ansätzen 95,1% bzw. 96,5% der nach Rk. (1c) erwarteten Methanmenge ermittelt. Das weiterhin zu erwartende Jodmagnesiumderivat **2 a** haben wir nicht zu isolieren versucht.

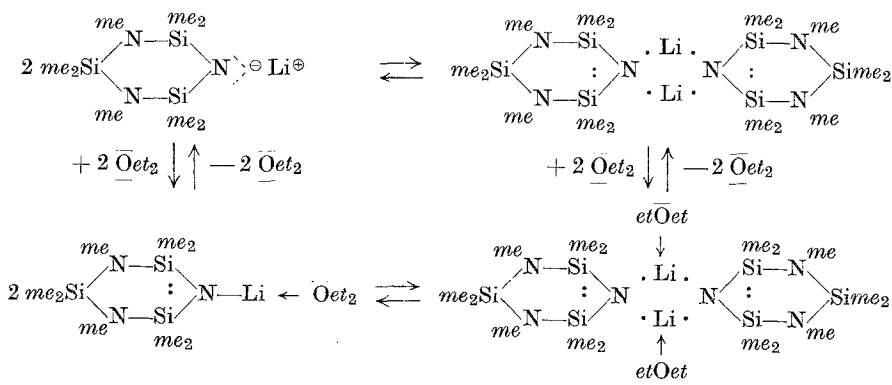
Entsprechend leicht setzte sich A mit Butyllithium oder Natriumamid um.

Rk. (1a): Man läßt zu 49,4 g (0,2 Mol) A in 250 ml Petroläther (40/70°) (=P \ddot{A}) unter Röhren bei 20° langsam 85 g (0,2 Mol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in n-Hexan zutropfen. Nach einiger Zeit beginnt sich die Lösung durch Auftreten eines feinen Niederschlags zu trüben. Man erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß, kühlt auf 0°, filtriert, wäscht kurz nach und trocknet im Vak. Es fallen hierbei 30,2 g (60%) **1** an.

Rk. (1b): Man verdünnt 22,5 g (= 0,17 Mol NaNH₂) einer 30proz. NaNH₂-Suspension in Benzol mit weiterem Benzol auf 300 ml, tropft dazu unter Röhren 49,4 g (0,2 Mol) A in 50 ml Benzol und erhitzt noch 2 Stdn. unter Rückfluß. Das dabei entweichende und in HCl aufgefangene NH₃ entspricht einem vollständigen Reaktionsablauf. Beim Abkühlen der Lösung fällt ein schleimiger Niederschlag, der sich nach Abfiltrieren, Nachwaschen mit P \ddot{A} und Trocknen im Vak. als 37 g (80%) **2** erweist.

Lithium-oktamethylcyclotrisilazan (**1**) fällt als schwach gelb gefärbtes, zum Kleben neigendes Pulver an. Es ist wenig löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln, besser in Dioxan oder Diäthyläther. Dies läßt auf einen relativ hohen ionogenen Anteil der Li—N-Bindung schließen. **1** ist thermisch bis über 300° stabil und auch im Hochvakuum nicht destillierbar.

Das strukturanaloge Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (me₃Si)₂NLi hatte sich in Lösungen als dimer⁵, in festem Zustand als trimer⁶ erwiesen, wobei die sehr schwache Li—N-Bindung den Charakter von Zweielektronen-Dreizentrenbindungen besaß. **1**, dessen Elementaranalyse der angegebenen Formel sehr genau entsprach (vgl. Tab. 1), zeigte bei Molekulargewichtsbestimmungen in Diäthyläther Werte, die zwischen einem Dimeren und einem Monomeren liegen (ber.: monomer 253, dimer 506; gef.: kryoskopisch 458, ebullioskopisch 346). Dieser Sachverhalt ließe sich an Hand früherer Erfahrungen am besten wie folgt deuten:



Das Äther-Addukt scheint im Gleichgewicht anteilmäßig nur schwach vertreten zu sein und leicht zu zerfallen.

Die Annahme, es könne bei dem festen Reaktionsprodukt aus Rk. (1a) neben monomerem **1** noch ein Addukt (**1 a**) aus **1** und A vorliegen, das für das erhöhte Molekulargewicht verantwortlich und auf das das bei vielen Reaktionen dieses Produktes in unverhältnismäßig hohem Anteil rückgebildete A zurückzuführen wäre, bestätigte sich nicht. Der Li-Gehalt

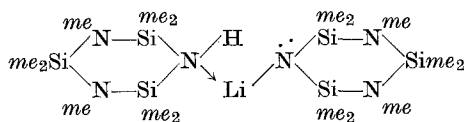
Tabelle 1. *Molgewichtsbestimmungen, Elementaranalysen und Molrefraktionen der neu dargestellten Verbindungen*

Lfd. Nr.	Bruttoformel	ber. gef. Molgew. ^a	% C	% H	% N	% Si	% El	<i>MR_L</i>	<i>MR_E</i>
1	C ₈ H ₂₄ LiN ₃ Si ₃	252,43	37,88	9,54	16,58	33,24	2,73 Li		
			37,7	8,9	16,4	33,0	2,75		
2	C ₈ H ₂₄ NaN ₃ Si ₃	269,48	35,62	8,97	15,59	31,27	8,53 Na		
			34,2	8,6	15,4	31,9	8,8		
3	C ₁₁ H ₃₃ N ₃ Si ₄	319,77	41,31	10,40	13,14	35,13		96,46 ^b	468,8
		310	40,8	9,8	12,5	34,4			92,61 468,3
4	C ₁₀ H ₃₀ ClN ₃ Si ₄	340,19	35,30	8,88	12,35	33,02	10,42 Cl		95,29 500,8
		329	34,6	8,6	12,3	32,0			95,24 502,0
5	C ₉ H ₂₇ Cl ₂ N ₃ Si ₄	360,61	29,97	7,54	11,65	31,15	19,66 Cl		94,93 532,9
		343	29,6	7,2	11,2	31,5			94,92 529,7
6	C ₁₀ H ₃₂ N ₄ Si ₄	320,76	37,44	10,05	17,46	35,02			93,48 473,7
		311	36,8	9,4	17,4	34,6			93,54 471,0
7	C ₁₁ H ₃₄ N ₄ Si ₄	334,78	39,46	10,23	16,73	33,56			98,23 493,0
		322	39,3	9,3	16,9	32,8			98,26 492,8
8	C ₁₆ H ₄₈ N ₄ Si ₆	465,13	41,31	10,40	12,04	36,23			139,6 681,4
		447	40,6	9,7	11,6	35,8			139,3 679,5

^a Kryoskop. in Benzol bzw. ebullioskop. in Diäthyläther.

^b Vgl. ⁷.

dieses Reaktionsproduktes nach (1a), erhalten durch Abbrauchen mit Flußsäure, entsprach recht genau dem für **1** erwarteten Wert.



1 a

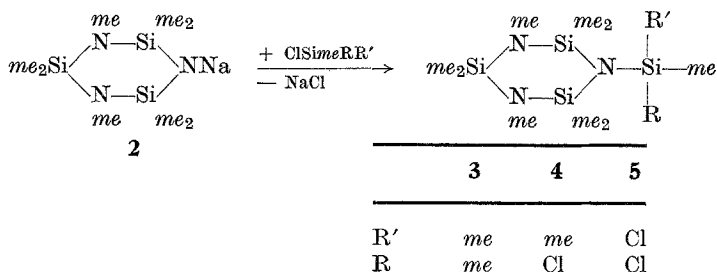
Das Massenspektrum zeigt $m/e = 246$ als Parent peak, entsprechend $M\text{—Li}$ für $M = 1$, und $m/e = 231$ als Basispeak, entsprechend $M\text{—(Li + CH}_3\text{)}$. Einige Peaks sehr schwacher Intensität bei höheren m/e -Werten könnten als Abbauprodukte eines Dimeren gedeutet werden.

Natrium-oktamethylcyclotrisilazan (**2**) entsteht nach Rk. (1 b) als trockenes, rein weißes, rieselfähiges Pulver. Auch bei ihm konnte kein Schmelzpunkt beobachtet werden. Das Massenspektrum ergab den gleichen Parent peak bei $m/e = 246$ und den gleichen Basispeak bei $m/e = 231$ wie die Li-Verbindung (**1**), wie zu erwarten also bei $M\text{---Na}$ bzw. $M\text{---}(\text{Na} + \text{CH}_3)$. Die Elementaranalyse entspricht der Zusammensetzung **2** (Tab. 1).

1 und **2** werden durch Feuchtigkeit rasch zersetzt. **2** läßt sich mechanisch leichter handhaben als **1**, auch ist es nicht ganz so hydrolyseempfindlich. Es wurde daher bevorzugt zu weiteren Reaktionen eingesetzt.

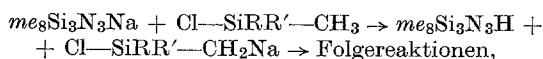
Wie eingehendere Untersuchungen mit Hilfe der Zerewitinoff-Reaktion zeigten, sind selbst frisch hergestellte Produkte **1** oder **2** bereits zu einem geringen Teil hydrolysiert (14 bzw. 8%), offensichtlich über die nicht vollständig wasserfrei zu erhaltenden Lösungsmittel für die Rkk. (1 a) und (1 b). Nach 4wöchigem Stehen in offenen Gefäßen betrug der Hydrolysegrad etwa 60% für **1** und 40% für **2**.

Die Umsetzung von Natrium-oktamethyl-cyclotrisilazan mit Chlorsilanen,



wie Trimethylchlor-, Dimethyldichlor- und Methyltrichlorsilan, in tief-siedenden inerten Lösungsmitteln gelingt bei etwas erhöhter Temperatur gemäß Rk. (2), doch liegen die Ausbeuten nur nahe 50%.

Neben einem umfangreichen Vorlauf niedrigsiedender Nebenprodukte lassen sich vor allem etwa 20% vom eingesetzten **2** als Oktamethylcyclotrisilazan **A** zurückgewinnen. Wir glauben nicht, daß dies auf Feuchtigkeitseinbrüche oder verunreinigtes (nicht vollständig metalliertes) Ausgangsmaterial zurückzuführen ist, sondern daß **2** in Nebenreaktionen zu Metallierungen Anlaß gibt, etwa nach dem Schema



doch haben wir keine ausführlichen Untersuchungen hierüber angestellt.

Rk. (2): Man löst unter Erwärmen (Rückfluß) 26,9 g (0,1 Mol) **2** in einem Gemisch von 250 ml *P* \dot{A} und 250 ml Diäthyläther, wobei eine leichte Trübung auftritt, und tropft diese Lösung unter Rühren bei 20° und in N₂-Atmosphäre langsam zu 0,1 Mol des Chlorsilans (10,9 g *me*₃SiCl bzw. 12,9 g *me*₂SiCl₂ bzw. 15,0 g *me*SiCl₃) in 100 ml *P* \dot{A} . Danach erhitzt man 24 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich praktisch quantit. NaCl ausscheidet (5,8 bzw. 5,7 bzw. 5,7 g; ber. 5,58 g), zentrifugiert, dampft ein und fraktioniert im Vak. über eine kurze Vigreux-Kolonne.

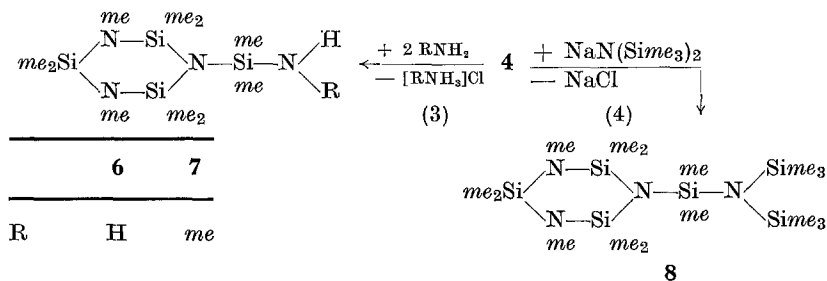
Es empfiehlt sich nicht, frisch metalliertes **A** ohne Isolierung von **2** einzusetzen, auch nicht, in umgekehrter Reaktionsführung das Chlorsilan zur Lösung von **2** zu geben, da hierbei die Nebenprodukte noch zahlreicher anfallen und die Isolierung der erwünschten Produkte erschweren.

Auf diesem Wege wurden an N-substituierten Oktamethyl-cyclotrisilazanen erhalten: Trimethylsilyl- (**3**) mit 16,2 g (51%), Dimethylchlorsilyl- (**4**) mit 15,9 g (47%) und Methylchlorsilyl- (**5**) mit 15,7 g (44%). Ihre Siedepunkte, Brechungsindices n_D^{20} und Dichten d_4^{20} ermittelten sich zu: **3** 121—123°/10 Torr, 1,465 und 0,9557, **4** 134—136°/10 Torr, 1,4758 und 1,007, sowie **5** 140—142°/10 Torr, 1,469 und 1,058.

Die drei Verbindungen sind wasserklare, ölige Flüssigkeiten. Sie lösen sich gut in den üblichen inerten organischen Lösungsmitteln. Mit zunehmendem Cl-Gehalt nimmt die Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit stark zu. Beim Aufbewahren in Schlikkolben wurde ein Zerfall der Substanzen unter Rückbildung von Oktamethylcyclotrisilazan **A** beobachtet; auch hier schien vor allem **5** recht empfindlich zu sein. Worauf diese überraschende Erscheinung beruht, konnte noch nicht näher untersucht werden.

Reaktionen des N-Dimethylchlorsilyl-oktamethyl-cyclotrisilazans (**4**)

mit Ammoniak und Methylamin laufen sehr glatt und mit hoher Ausbeute [Rk. (3)], mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid erst unter etwas verschärften Bedingungen ab [Rk. (4)].



8

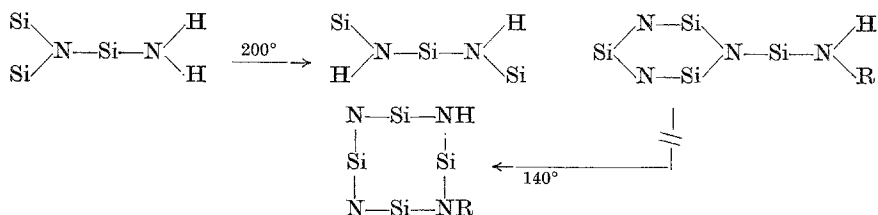
Rk. (3): In die kräftig gerührte Lösung von 8,5 g (0,025 Mol) **4** in 150 ml *P* \dot{A} wird bei 20° ½ Sde. ein kräftiger NH₃-Strom eingeleitet. Man erhitzt

noch 1 Stde. zum Rückfluß, filtriert das NH₄Cl ab (1,3 g; ber. 1,34 g), dampft ein und fraktioniert im Vak. über eine kurze Vigreux-Kolonne. Ausb. 6,5 g (81%) **6**.

Analog bilden sich mit Methylamin 1,6 g (ber. 1,69 g) [CH₃NH₃]Cl sowie 6,5 g (78%) **7**.

N-(Dimethyl-amino-silyl)-oktamethyl-cyclotrisilazan (**6**) siedet bei 128—130°/10 Torr, der Brechungsindex n_D^{20} beträgt 1,4685, die Dichte d_4^{20} 0,954. Die entsprechenden Werte für das *N*-(Dimethyl-methylamino-silyl)-Derivat (**7**) lauten 138—140°/10 Torr, 1,472 und 0,952. Beide Verbindungen sind wasserklare, ölige Flüssigkeiten, die sich leicht in organischen Solventien lösen und in verschlossenen Gefäßen über längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden können.

Eine Umlagerung von **6** und **7** unter den relativ hohen Destillationstemperaturen in Achtringsysteme, analog der bei 200° erfolgenden Silylwanderung bei (Dimethyl-amino-silyl)-disilazanen⁹ wurde nicht beobachtet.



Dies ist auch wenig wahrscheinlich, da allgemein die sechsgliedrigen Cyclotrisilazansysteme wesentlich beständiger sind als die achthgliedrigen Cyclotetrasilazansysteme.

So bildet sich auch bei der Umsetzung von 1,3-Bis(lithiomethylamino)pentamethyldisilazan mit 1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan [Rk. (5)] nicht, wie früher beschrieben⁹, das Undekamethylcyclotetrasilazan (**B**) — dazu war das später aufgenommene NMR-Spektrum dieses Ansatzes viel zu linienreich¹⁰ —, sondern hauptsächlich das dazu isomere **7**.

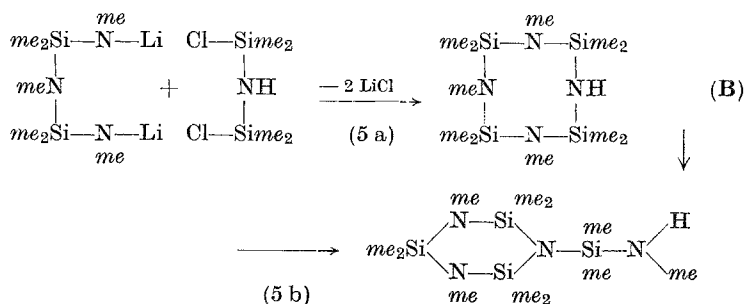


Tabelle 2. $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der neu dargestellten Verbindungen

	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^b	7 ^b	8 ^b
Si—CH ₃	9,91 (2) 9,83 (3) 9,80 (4)	9,93 (2) 9,73 (4) 9,48 (2)	9,94 (2) 9,78 (4) 9,59 (1)	9,79 (2) 9,75 (2) 9,66 (4)	9,76 (2) 9,70 (2) 9,60 (4)	9,83 (6) 9,73 (2) 9,69 (2) 9,66 (4)
N—CH ₃	7,57 (2)	7,55 (2)	7,53 (2)	7,55 (2)	7,58 7,47 7,51	(1) D 7,55 (2)

Werte in τ (ppm); in Klammern relative Intensitäten.

^a Lösungsmittel und interner Standard: CHCl_3 .

^b Lösungsmittel Benzol, interner Standard Cyclohexan.

Offensichtlich lagert sich unter den Reaktionsbedingungen der Rk. (5) **B** rasch in **7** um. Das kristalline **B** konnte nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen in sehr geringer Ausbeute aus dem Reaktionsgeschehen abgefangen werden¹⁰. Völlig reines **7** ließ sich nur über den Weg der Rk. (3) erhalten. Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR-Spektren}$ (in $\text{CCl}_4 + \text{Cyclohexan}$) wie der Siedepunkte, Brechungsindices und Dichten von reinem **B**, reinem **7** und den Ansätzen aus Rk. (5) zeigt, daß in diesen Ansätzen Gemische von wenig **B** neben viel **7** vorgelegen haben müssen.

	Schmp.	Sdp., °C/Torr.	n_D^{20}	d_4^{20}	τ (in CCl_4 ; Cyclohexan als interner Standard)
B	114°				7,58 7,63 9,93 9,98
7		139°/10	1,472	0,952	7,49 7,56 7,58 9,83 9,88 9,98
Rk. (5)		142°/15	1,468		7,49 7,56 7,58 7,63 9,83 9,88 9,93 9,98
		84°/0,1	1,472	0,961	

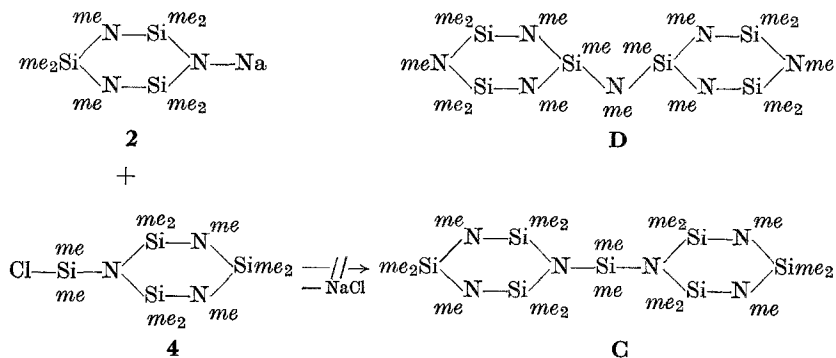
Die Isolierung von **7** über die Rk. (3) bestätigte die früher¹⁰ ausgesprochene Vermutung seiner Bildung im Verlaufe der Rk. (5). Die in **8** enthaltene SiN-Skelettstruktur $(\text{SiN})_3\text{SiNSi}_2$ war bisher noch nicht synthetisiert worden. Sie kann als Teilstück des gesuchten Fragmentes $(\text{SiN})_3\text{Si}(\text{NSi})_3$ (= **B** in 1) aufgefaßt werden.

Rk. (4): Zu einer Lösung von 8,5 g (0,025 Mol) **4** in 50 ml Dioxan tropft bei 20° unter Rühren eine Lösung von 4,6 g $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Dioxan. Über Nacht folgt Kochen unter Rückfluß. Die Mischung trübt sich durch NaCl . Sie wird stark gekühlt und zentrifugiert (1,2 g NaCl ; ber. 1,46 g). Abdestillation des Lösungsmittels über eine kurze Vigreux-Kolonne und anschließende Fraktionierung im Vakuum führt zu 5,9 g (52%) **8**.

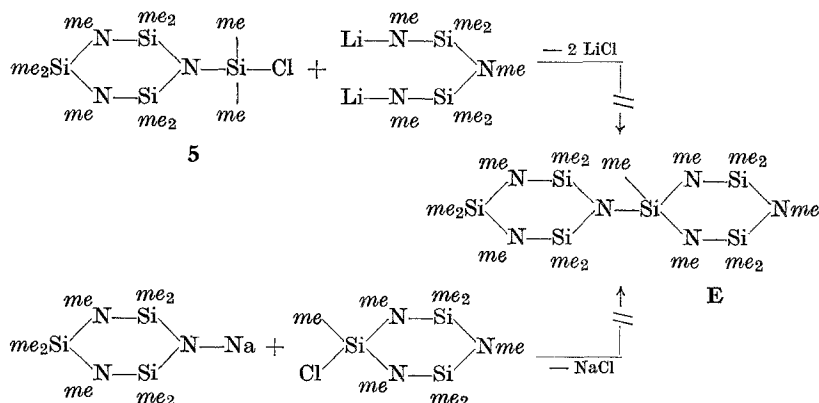
N-[Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylsilyl]-oktamethylcyclotrisilazan (**8**), eine wasserklare, ölige Flüssigkeit mit n_D^{20} 1,461 und d_4^{20} 0,916, siedet bei 173—175°/10 Torr, löst sich gut in allen üblichen inerten organischen Lösungsmitteln, ist relativ stabil und kann über längere Zeit unzersetzt in Schliffkolben aufbewahrt werden.

Versuche zur Darstellung verbrückter und verbundener Cyclosilazane

Hatte in der vorhergehenden Mitteilung die verhältnismäßig leichte Darstellung zweier über eine N-Brücke verknüpfter Cyclotrisilazanringe in der Verbindung **D** beschrieben werden können, so scheiterten nunmehr alle Ansätze zur Synthese eines analogen Systems **C** mit einer Si-Brücke:



Wohl fiel z. B. bei 12stdg. Erhitzen unter Rückfluß von 0,1 Mol **2** in 300 ml Dioxan mit 0,1 Mol **4** in 50 ml *P*Ä die ber. Menge an NaCl an, doch erwies sich der nach dem Abziehen der Lösungsmittel verbliebene Rückstand als ein im wesentlichen nicht destillierbares, honiggelbes, viskoses Öl,



dem ^1H -NMR-Spektrum nach als ein kompliziertes — und vermutlich weitgehend polymerisiertes — Substanzgemisch.

Leider scheiterten ebenso Versuche, zwei direkt miteinander verbundene Cyclotrisilazansysteme (**E**) aufzubauen.

Auch hier fiel jeweils die erwartete Menge an Alkalihalogenid an, doch ließen sich die vom Lösungsmittel befreiten Rückstände nicht destillieren, auch nicht im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe an einen Kühlfinger sublimieren. In der Regel trat bei etwa 170° Zersetzung ein. Die von den Rückständen angefertigten ^1H -NMR-Spektren wiesen auf eine komplizierte Zusammensetzung hin.

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

- ¹ 125. Mitt.: U. Wannagat und V. Paul, Mh. Chem. **105**, 1233 (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 U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. organometal. Chem. [Amsterdam] **7**, 203 (1967).
- ⁵ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).
- ⁶ D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher, Angew. Chem. **81**, 398 (1969).
- ⁷ Laut MR_L berechnet, wird eine Dichte von 0,915 erwartet. Ob hier ein Meß- oder evtl. ein Übertragungsfehler vorliegt, konnte im Rahmen der vorliegenden Veröffentlichung nicht mehr ermittelt werden.
- ⁸ U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 337 (1961).
- ⁹ U. Wannagat, Pure appl. Chem. **13**, 272 (1966); E. Bogusch, Dissertation Techn. Hochschule Graz 1966.
- ¹⁰ U. Wannagat, F. Rabat und H. J. Wismar, Mh. Chem. **102**, 1429 (1971).

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