

Cyclotrisilazane mit variierten Substituenten an allen drei Stickstoffatomen

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 123. Mitt.¹

Von

U. Wannagat² und D. Labuhn³

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

(Eingegangen am 7. Dezember 1973)

Cyclotrisilazanes with Differing Substituents on All Three Nitrogen Atoms (Chemistry of Silicon-Nitrogen Compounds, 123)

For the first time, preparation of cyclotrisilazanes with different substituents in positions N, N' and N'' has been achieved, via equations 1–3. Analytical and physical data of the new compounds are given in tables 1 and 2.

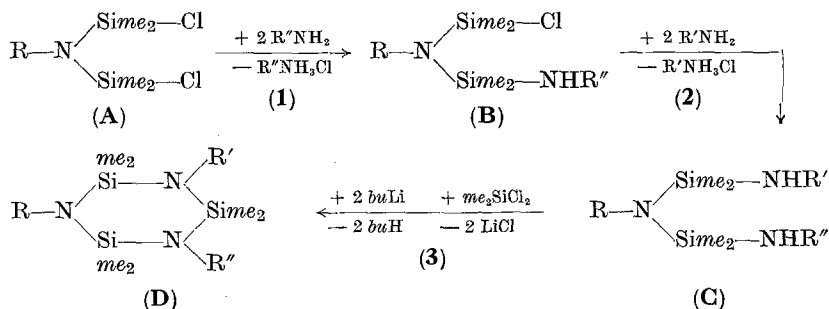
Auf dem Gebiet des bekanntesten SiN-Ringsystems, des Cyclotrisilazans, hatten wir uns drei Aufgaben gestellt: 1. Aufklärung des Mechanismus der *Brewer—Haber*-Synthese^{4, 5}, 2. Darstellung des Cyclotrisilazansystems aus verschiedenen Baufragmenten^{4, 6}, sowie 3. Darstellung von Cyclotrisilazanen mit variierten Substituenten in jeder gewünschten Ringposition. Wir berichten nunmehr aus dem letzteren Arbeitsgebiet über Verbindungen mit verschiedenen Substituenten in N, N' und N''-Stellung.

Ausgangsverbindungen waren 1,3-Dichlordisilazane **A**⁷ sowie als deren Folgeprodukte 1-Chlor-3-alkylamino-disilazane **B**⁸, die sich mit weiteren Alkylaminen R'NH₂ glatt in die Bis(alkylamino)-N-alkyltetramethyldisilazane **C** überführen ließen⁹ (vgl. Rkk. 1—3). Um eine Umaminierung der in **B** befindlichen Aminogruppe NHR'' durch das hinzukommende Amin möglichst zu verhindern, wählten wir jeweils für R' eine kleinere Alkylgruppe als für R''.

Rkk. 2: Man tropft zu einer Lösung von 0,2 Mol 1-Chlor-3-alkylaminopentamethyldisilazan **B** in 800 ml absol. Petroläther (35/55°) (= PÄ) unter starkem Rühren bei Eiskühlung eine Lösung von 0,4 Mol (+ leichter Überschuß) des jeweiligenamins R'NH₂ in 600 ml PÄ, rührt nach Ent-

fernung der Kühlung noch 10 Stdn. weiter, filtriert vom Alkylammoniumchlorid ab, entfernt das Lösungsmittel und fraktioniert den flüssigen Rückstand zweimal im Ölpumpenvakuum über eine Vigreux-Kolonne.

Die Bis(alkylamino)disilazane **C 1—C 3** entstanden in Ausbeuten von 60%. Es sind wasserklare, farblose Flüssigkeiten, die sich bei vermindertem Druck ohne erkennbare Zersetzung oder Dismutierung destillieren lassen. Mit inerten organischen Lösungsmitteln wie Benzol,



	R	R'	R''
C, D 1	me	et	pr
2	me	et	bu
3	me	pr	bu

Petroläther, Chloroform oder Diäthyläther mischen sie sich in jedem Verhältnis. Gegenüber Luftfeuchtigkeit sind sie relativ beständig, doch wandeln sie sich bei längerem Stehen in Disiloxane und freie Amine um. Auf einer ähnlichen hydrolytischen Zersetzung beruht offenbar auch ihr aminähnlicher Geruch. Ihre Siedepunkte, Brechungsindizes und Dichten sind in Tab. 1 niedergelegt. Für die angegebene Struktur sprechen die Molrefraktionen MR_L nach *Lorentz—Lorenz* und MR_E nach *Eisenlohr* (Tab. 1), die ebullioskopisch in Diäthyläther ermittelten Molekulargewichte sowie die totale Elementaranalyse (Tab. 2).

Ein von **C 3** aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt mit CHCl_3 als Lösungsmittel und innerem Standard die folgenden Signale τ (in ppm; in Klammern relative Intensitäten): 9,95 [12] $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$; 9,13 T [6] $\text{C}-\text{CH}_3$; 8,66 M [6] $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$; 7,47 [3] $\text{N}-\text{CH}_3$; 7,25 M [4] $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}$.

Die Überführung der Bis(alkylamino)disilazane **C** in die Cyclotrisilazane **D** gelingt problemlos nach Metallierung durch weitere Umsetzung mit Dimethyldichlorsilan¹⁰.

Rkk. 3: In die lebhaft gerührte Lösung von 0,2 Mol des Disilazans **C** in 150 ml absol. *PÄ* tropfen bei 20° langsam 170 g (0,4 Mol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in Hexan. Man erwärmt danach etwa 2 Stdn.

auf 40°, kühlt auf 0°, tropft 26 g (0,2 Mol) Dimethyldichlorsilan in 500 ml *PÄ* zu, rührt 10 Stdn. bei 20° und 2 Stdn. unter Rückfluß weiter, filtriert vom ausgefallenen LiCl, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand 2mal fraktionierend im Ölpumpenvakuum über eine Vigreux-Kolonne.

Tabelle 1. *Einige physikalische Daten der Bis(alkylamino)disilazane C und der Cyclotrisilazane D*

Lfd. Nr.	Sdp.,		n_D^{20}	D_4^{20}	MR_L		MR_E		Ausb., %
	°C	Torr			ber.	gef.	ber.	gef.	
C 1	43	1,5	1,4415	0,8634	76,18	75,83	358,9	356,9	63
C 2	53	1,5	1,4422	0,8694	81,01	79,64	379,5	377,3	62
C 3	78	2	1,4430	0,8576	85,46	85,24	396,8	400,1	58
D 1	58	0,1	1,4590	0,9051	92,02	91,78	445,9	443,2	66
D 2	63	0,1	1,4678	0,9162	96,68	96,35	466,5	466,4	62
D 3	92	1	1,4668	0,9113	101,3	101,0	487,1	486,7	55

Tabelle 2. *Analytische Daten der Bis(alkylamino)disilazane C und der Cyclotrisilazane D*

Lfd. Nr.	Summenformel	ber. Molgew.		% C	% H	% N	% Si
		gef.*					
C 1	$C_{10}H_{29}N_3Si_2$		247,60	48,50	11,83	16,98	22,69
			239	49,03	11,92	16,33	22,55
C 2	$C_{11}H_{31}N_3Si_2$		261,63	50,50	11,96	16,06	21,48
			254	50,02	11,63	15,87	21,30
C 3	$C_{12}H_{33}N_3Si_2$		275,66			15,25	
			268			15,06	
D 1	$C_{12}H_{33}N_3Si_3$		303,75	47,47	10,98	13,85	27,70
			295	47,77	11,13	13,54	27,29
D 2	$C_{13}H_{35}N_3Si_3$		317,78	49,12	11,14	13,22	26,52
			309	49,06	10,79	12,89	26,45
D 3	$C_{14}H_{37}N_3Si_3$		331,81	50,64	11,32	12,64	25,40
			324	50,14	11,52	13,04	24,92

* Ebullioskopisch in Diäthyläther.

Die Ringverbindungen **D 1**—**D 3** bilden sich mit Ausbeuten um 60%. Sie sind der längerkettigen Organylsubstituenten wegen alle flüssig. Ihre Eigenschaften entsprechen den schon zahlreich bekannten übrigen Cyclotrisilazanen. Siedepunkte, Brechungsindices und Dichten

sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Konstitution ergibt sich aus Molrefraktionen (Tab. 1), Molgewichtsbestimmungen und totalen Elementaranalysen (Tab. 2).

Unser Dank gilt der Bayer AG., Leverkusen, für die Bereitstellung von Chlorsilanen, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- ¹ 122. Mitt.: U. Wannagat und M. Schlingmann, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck).
- ² Sonderdrucke über Prof. Dr. U. Wannagat, Institut für Anorg. Chemie der Techn. Universität, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland.
- ³ Mit Auszügen aus der Dissertation D. Labuhn, Techn. Universität Braunschweig, 1973.
- ⁴ U. Wannagat, Chemiker-Ztg. **97**, 105 (1973).
- ⁵ U. Wannagat, L. Gerschler und H. J. Wismar, Mh. Chem. **102**, 1834 (1971).
- ⁶ a) U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. organometal. Chem. **7**, 203 (1967); b) vgl. ¹⁰; c) U. Wannagat und L. Gerschler, Ann. Chem. **744**, 111 (1971); d) U. Wannagat und D. Labuhn, Mh. Chem. **104**, 1453 (1973).
- ⁷ U. Wannagat und E. Bogusch, Mh. Chem. **102**, 1806 (1971).
- ⁸ U. Wannagat und D. Labuhn, Mh. Chem. **104**, 1457 (1973).
- ⁹ *me* = Methyl, *et* = Äthyl, *pr* = n-Propyl, *bu* = n-Butyl.
- ¹⁰ K. Lienhard und E. G. Rochow, Z. anorg. allgem. Chem. **331**, 307 (1964); U. Wannagat, O. Smrekar und R. Braun, Mh. Chem. **100**, 1916 (1969).

Prof. Dr. U. Wannagat
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Pockelsstraße 4
D-3300 Braunschweig
Bundesrepublik Deutschland