

Neue anorganische Ringsysteme^{1,2}

36. Ein neues neungliedriges Cyclosilanzsystem sowie neue Verbindungen im System der Cyclotetrasiladiazane

Ulrich Wannagat* und Thomas Blumenthal

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität
Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 4. September 1984. Angenommen 18. September 1984)

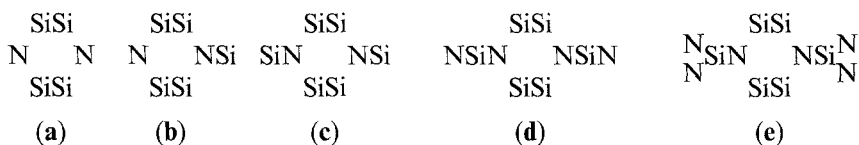
Novel Inorganic Ringsystems^{1,2}. 36. A Novel Ninemembered Cyclosilazane System and New Compounds in the Class of Cyclotetrasiladiazanes

The formerly unknown Si-dodecamethyl-cyclo-hexasila-3,6,9-triazane ($-\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NH}-$)₃ (**4**) was detected in low yield (3–5%) among the reaction products of dichlorotetramethyldisilane and ammonia. The already known main product (50%) Si-octamethyl-cyclo-tetrasilazane ($-\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NH}-$)₂ (**3**) reacted after metallation with chloromethylsilanes $\text{me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 0-3$) to give the *N,N'*-disubstituted cyclotetrasiladiazanes **11–14**, from which **12** was transformed with ammonia to the corresponding *N,N'*-bis(aminodimethylsilyl) derivative **15**, and **13** with metallated methylamine to the corresponding *N,N'*-bis[bis(dimethylamino)methylsilyl]derivative **16**. Attempts to construct novel SiN frameworks (**g**) or (**k**)–(**m**) failed.

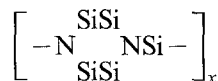
(Keywords: Silicon-nitrogen compounds; Cyclohexasilatriazane; Cyclotetrasiladiazane derivatives)

Einleitung

Das bereits 1963 erstmalig³ dargestellte Ringsystem des Cyclotetrasilazans („Tetrasilapiperazin“) ist bisher kaum näher untersucht worden. So kennt man als N-Substituenten bisher nur H, einige einfache Organylgruppen^{4,5} und die Trimethylsilylgruppe⁶. Es interessierte, ob das SiN-Strukturgerüst in diesem System über die bisher bekannten Einheiten (**a**), (**b**) und (**c**) hinaus erweitert werden konnte, z. B. auf (**d**) bis (**f**), vor allem aber, ob eine polymere Struktur (**g**) aufzubauen war. Daneben galt das Augenmerk eventuellen weiteren Reaktionsprodukten aus der primären Umsetzung von 1,3-Dichlortetramethylsilan mit Ammoniak.



(f)

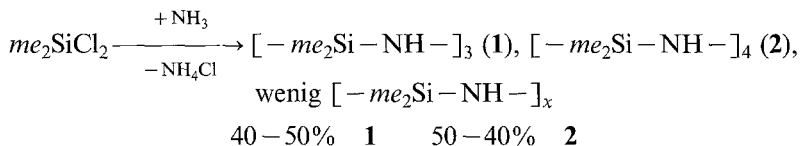


(g)

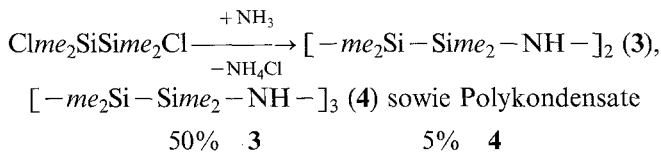
Ergebnisse und Diskussion

Das neungliedrige Ringsystem des Cyclohexasila-3,6,9-triazans

Während sich Dichlordimethylsilan und Ammoniak auch unter stark variierten Bedingungen mit hoher Ausbeute (> 90%) zu einem annähernd äquimolaren Gemisch von Cyclotrisilazan **1** und Cyclotetrasilazan **2** umsetzen^{7,8}



konnte bisher aus der Reaktion von 1,3-Dichlortetramethylidisilan mit Ammoniak nur das Cyclotetrasiladiazan **3** in mittlerer Ausbeute (50%) isoliert werden. Bei der Aufarbeitung größerer Ansätze ließ sich nun jedoch noch ein höheres, neungliedriges Cyclosilazan **4** erkennen und isolieren, wenn auch nur in geringer Ausbeute (3–5%):



In mehreren Ansätzen wurden insgesamt 250 g (1,34 mol) 1,2-Dichlortetramethylidisilan erschöpfend mit Ammoniak umgesetzt, und zwar durch Einleiten von trockenem NH_3 in eine eisgekühlte Lösung des Disilans in absol. Petrolether⁴ oder durch Zutropfen des Disilans in Petrolether zu verflüssigtem NH_3 bei -60°C . Nach Abfiltrieren und Waschen des angefallenen Ammoniumchlorids, Abziehen des Lösungsmittels und fraktionierender Destillation des Rückstandes im Vakuum bei 2 Torr und 61°C erhielt man das Oktamethylcyclotetrasiladiazan **3** in von der Art der Reaktionsführung weitgehend unbeeinflusster Ausbeute, insgesamt 84 g (48%).

Die vereinigten Destillationsrückstände wurden bei weiter vermindertem Vakuum erneut fraktionierend destilliert. Dabei gingen bei 92 °C und 0,3 Torr 8 g einer klaren Flüssigkeit über, von der nach erneuter Destillation zur Reinigung bei 106 °C/1 Torr noch 5 g verblieben. Es handelte sich hierbei offensichtlich um das *Dodekamethyl-cyclo-1,2,4,5,7,8-hexasila-3,6,9-triazan* (**4**).

4 ist gut löslich in gebräuchlichen inerten organischen Lösungsmitteln. Es erstarrte nicht bei mehrwöchigem Aufbewahren bei - 18 °C.

| | Sdp. [°C/Torr] | n_D^{20} | d_4^{20} [g/ml] | MR_E (ber./gef.) | MR_L (ber./gef.) |
|----------|----------------|------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| 3 | 61°/2 | 1,4750 | 0,8860 | 387,3/387,4 | 84,38/ 83,46 |
| 4 | 106°/1 | 1,5055 | 0,9407 | 581,0/593,2 597,5* | 126,6 /124,3 |

Nicht nur der Siedepunkt, sondern auch Dichte und Brechungsindex liegen beträchtlich höher als im sechsgliedrigen Ring **3**.

Von den Ansätzen der Molrefraktionen nach *Eisenlohr* (MR_E ; Σ tabellierte Bindungsinckremente = Molmasse $\cdot n_D^{20}$) und nach *Lorentz-Lorenz* (MR_L ; Σ tabellierte Bindungsinckremente = Molmasse $\cdot [(n_D^{20})^2 - 1] / [(n_D^{20})^2 + 2] \cdot d_4^{20}$) wären praktisch gleiche Dichten und Brechungsindices zu erwarten gewesen. Der gefundene MR_E -Wert liegt günstiger für ein Si - Si-Bindungsinckrement, wie es aus offenkettigen Organyldisilanen (30,0)* statt aus cyclischen Silazanen (24,5) abgeleitet wurde (vgl. ⁶).

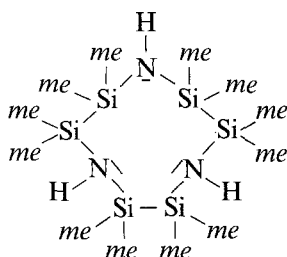
| | Bruttoformel | Molmasse | %C | %H | %N | %Si | Si-Si | N-H | | | | | | |
|----------|-----------------------|-----------------------|-------|------|-------|-------|-------|-----|------|------|------|------|------|------|
| 3 | $C_8H_{26}N_2Si_4$ | Ber. 262,65 | 36,58 | 9,98 | 10,67 | 42,77 | 2 | 2 | | | | | | |
| | | Gef. 262 ^a | | | | | | | 1,96 | 1,92 | | | | |
| 4 | $C_{12}H_{39}N_3Si_6$ | Ber. 393,98 | 36,58 | 9,98 | 10,67 | 42,77 | 3 | 3 | | | | | | |
| | | Gef. 393 ^a | | | | | | | 34,6 | 9,8 | 10,9 | 43,3 | 2,83 | 2,86 |
| | | 389 ^b | | | | | | | | | | | | |

^a Massenspektroskopisch.

^b Kryoskopisch.

Elementaranalytische Werte für **4** sind in Einklang mit der Summenformel. Aus den Werten für die Bestimmung der Si - Si-Bindung nach ⁹ wie der N - H-Protonen nach *Zerewitinoff* (vgl. ¹⁰) ergibt sich, daß beide Gruppierungen bei der thermischen Aufarbeitung nicht durch Umlagerungen oder andere Sekundärreaktionen verändert wurden. Alle diese Werte für C,H,N,Si,Si-Si und N-H sind aber äquivalent für den

sechsgliedrigen Ring **3**, der sich thermisch im Verlauf der Reinigungsdestillation – in Analogie zu Beobachtungen an anderen Cyclosilanzsystemen – gemäß $24 \rightarrow 33$ wenigstens teilweise gebildet haben könnte.



(4)

Das Vorliegen der Moleküle von **4** geht eindeutig aus dem Massenspektrum hervor. Nicht nur der Molpeak ist zu erkennen. Auch der Basispeak bei $m/e = 320$ läßt sich leicht ableiten durch den Verlust einer Methylgruppe sowie einer weiteren Dimethylsilylgruppe, wie sie bei Molekülen mit Tetramethylidisilan-Einheiten immer wieder zu beobachten sind¹¹. Der mit einer relativen Intensität von 38 auftretende Peak bei $m/e = 262$ könnte **3** zugeordnet werden, doch muß dieses nicht von vornherein vorgelegen haben, es wird eher im Verlauf des massenspektroskopischen Abbaus entstanden sein.

Massenspektrum [CH-7; 70 eV; Einlaßtemperatur 50 °C; m/e (rel. Int.)]:

$m/e = 393$ (1) M^+ , 378 (26) $M-CH_3$, 362 (99) $378-CH_4$, 346 (24) $362-CH_4$, 335 (17) $M-Sime_2$, 320 (100) $378-Sime_2$, 304 (66) $320-CH_4$, 288 (29) $304-CH_4$, 277 (20) $335-Sime_2$, 262 (38) $M-Sime_2Sime_2NH$; alle Werte unterhalb 262 wie bei **3**⁶.

Sicherstes Anzeichen für das alleinige Vorliegen von **4** scheint die kryoskopische Bestimmung der Molmasse (in Campher) zu sein.

Das Protonenresonanzspektrum für **4** zeigt nur Signale im Si-Methyl-Bereich. Überraschenderweise lassen sich aber zwischen $\tau = 9,70$ und $9,96$ ppm mindestens sechs Signale unterscheiden, während z. B. bei **3** nur ein einziges Signal bei $\tau = 9,90$ ppm zu beobachten ist^{4,6}. Allem Anschein nach liegt **4** in einer Reihe konformerer Strukturen vor, die sich zeitlich nicht rasch ineinander umwandeln.

Im IR-Spektrum von **4** finden sich alle zu erwartenden charakteristischen Schwingungen; es ist weitgehend identisch mit dem von **3**⁶.

IR-Spektrum (Film, KBr-Platten; Wellenzahlen in cm^{-1}):

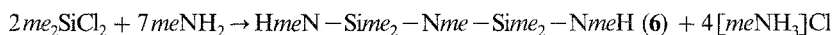
3 390 w/3 350 w νNH , 2 940 s/2 890 m νCH , 1 395 m $\delta_{as}Si(CH_3)$, 1 245 s $\delta_sSi(CH_3)$, 1 170 sh, 1 140 s/1 115 s δNH , 930–915 vs (br) $\nu_{as} SiNSi$, 860 sh, 830 s/810 s $\rho Si(CH_3)$, 760 s νSiC , 715 m, 670 m.

Versuche, **3** und **4** durch Reaktion mit einer Diazomethanlösung in Ether in die entsprechenden N-Methylderivate zu überführen, blieben erfolglos; das NH-Proton besitzt offensichtlich nicht genügende Acidität, um CH_2N_2 anzugreifen.

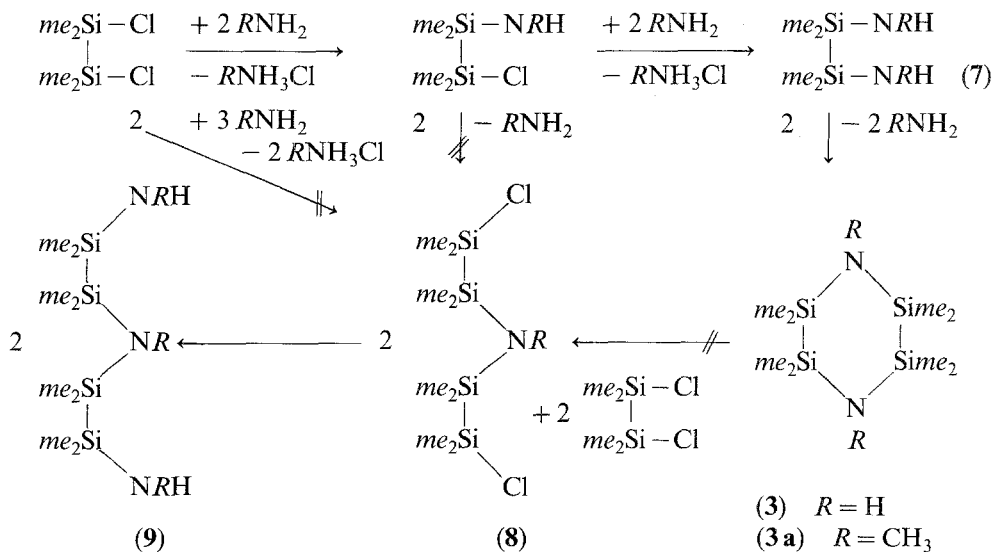
Versuche zur Darstellung von Bis(chlordisilanyl)aminen

Die zu Beginn des Kapitels 2 erwähnte Bildung von Cyclotri- und -tetrasilazan läuft über die primären Schritte $\text{ClSiMe}_2\text{Cl} \rightarrow \text{ClSiMe}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{ClSiMe}_2\text{-NH-SiMe}_2\text{Cl}$ (V) ab^{8,12}. Das synthetisch so erfolgreich einzusetzende **5**¹³ läßt sich auch durch Cyclosilazan-Ringspaltung mit HCl ¹⁴ oder besser noch mit Dimethyldichlorsilan¹⁵ darstellen: $\dots\text{SiMe}_2\text{-NH-}\dots_{\text{ring}} + \text{me}_2\text{SiCl}_2 \rightarrow \text{ClSiMe}_2\text{-NH-SiMe}_2\text{Cl}$ (**5**).

Methylamin anstelle von Ammoniak ergibt dagegen als Hauptprodukt den fünfgliedrigen Baustein des Bis(methylamino)pentamethyldisilazans¹⁶ (**6**), das nur unter verschärften Bedingungen zum Nonamethylcyclotrisilazan weiterreagiert¹⁷.



Es stellte sich die Frage, ob analoge Reaktionen auch mit Dichlortetramethyldisilan oder im System des Tetrasilapiperazins **3** durchzuführen waren. Die zu erwartenden difunktionellen Bausteine **8** und **9** hätten Synthesemöglichkeiten für zahlreiche neue Ringsysteme¹⁸ gegeben:



Im Falle der Umsetzung mit NH_3 ($R = \text{H}$) konnte neben **3** (und **4**) keines der im Schema aufgeführten weiteren Reaktionsprodukte nachgewiesen und isoliert werden, obwohl für die Bildung von **4** Reaktionsschritte über

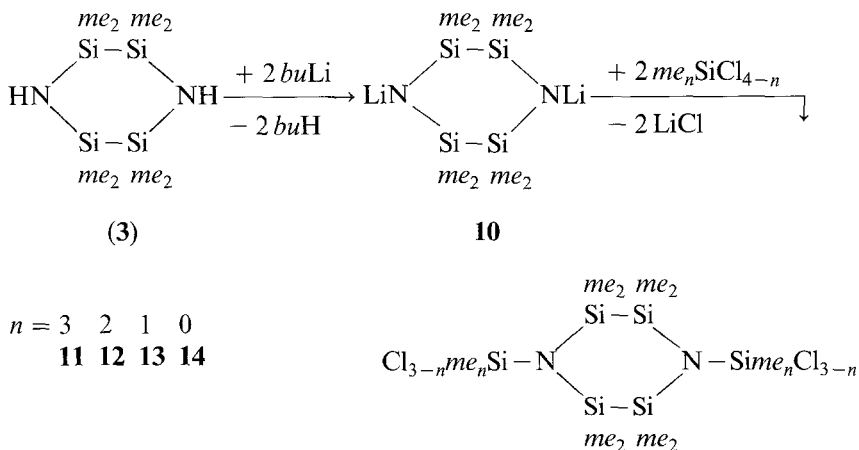
7 und 9 als folgerichtig anzusehen sind. Ebenso konnte 3a nicht mit Dichlortetramethylidisilan zu 8 umgesetzt werden (dreitägiges Erhitzen unter Rückflußsieden); die Ausgangsprodukte lagen selbst nach vorherigem Zusatz von AlCl_3 weitgehend unverändert vor.

Reagiert Dichlortetramethylidisilan mit überschüssigem Methylamin ($1 : > 4$), so kann 7 ($R = \text{CH}_3$) isoliert werden⁵. Bei einem stöchiometrischen Ansatz 2:3 bildet sich jedoch kein 8, und ersetzt man hierbei 2RNH_2 durch 2 Triethylamin (zur Bindung des HCl), so entsteht selbst bei schonender Reaktionsführung (-80°C) nur 7 neben unumgesetztem Ausgangsprodukt¹⁹.

Anders als im Falle des Dichlordimethylsilans (s. o.) neigt primär entstehendes und nicht isolierbares $\text{Cl-Sime}_2\text{Sime}_2\text{-NmeH}$ nicht zur Kondensation, sondern reagiert – bevorzugt noch vor $\text{Cl-Sime}_2\text{Sime}_2\text{-Cl}$ – mit weiterem meNH_2 zu 7 und 3a hin ab. Die Kombinationen HN-Si-Cl (leichte Kondensation an der NH -Funktion, erschwerte Aminierung der Cl -Funktion) und NH-Si-Si-Cl (leichte Aminierung der Cl -Funktion, erschwerte Kondensation der NH -Funktion) sind also nicht adäquat: im ersteren Falle beeinflussen sich N und Cl gegenseitig, im zweiten verhalten sie sich wie isolierte Funktionen an (je) einem Siliciumatom.

Einige bis(chlor-, amino- und/oder methylsilyl)substituierte Cyclotetrasil-3,6-diazane

Das Oktamethylcyclotetrasil-3,6-diazan 3 läßt sich zwar nicht in der NH -Funktion mit Diazomethan methylieren (vgl. Kap. 2), aber ohne Schwierigkeiten mit Butyllithium metallieren und danach mit Chlorsilanen weiter umsetzen:



Mit zunehmendem Chloranteil an den Silylgruppen sinkt allerdings die Ausbeute, und die Aufarbeitung wird schwieriger (hohe Siedepunkte bei Molmassen um 500 [g mol⁻¹]).

Da das Dilithiumderivat als Suspension in Petrolether vorliegt, ist die Substitution des ersten Li-Atoms immer eine heterogene Reaktion. Um die Li-Funktion dieses – in Petrolether sicher zumindest teilweise löslichen – Zwischenproduktes konkurrieren dann die Cl-Atome des eingesetzten Chlorsilans und – bei $n \geq 2$ – die der Zwischenprodukte selbst wie teilweise auch bereits gebildeten Endproduktes. Es erwies sich als zweckmäßig, die verwendeten Chlorsilane möglichst schnell und im Überschuß zuzugeben. Dennoch nahmen die Ausbeuten von **12** (43%) zu **14** (13%) hin ab.

Darstellung: Man tropft unter Rühren bei 0 °C 4,9 g (0,076 mol) einer 15%igen Lösung von Butyllithium in *n*-Hexan zu einer Lösung von 10 g (0,038 mol) **3** in 60 ml absol. Petrolether (50/70 °C), erhitzt 3 h zum Sieden unter Rückfluß und tropft zu der abgekühlten Lösung das reine Chlorsilan [**11**: 20 °C, 8,2 g (0,076 mol) me_3SiCl ; **12**: 0 °C, 40 g (0,31 mol) me_2SiCl_2 ; **13**: – 80 °C, 45 g (0,30 mol) $meSiCl_3$; **14**: – 80 °C, 52 g (0,31 mol) $SiCl_4$]. Danach erhitzt man 2–3 h zum Sieden unter Rückfluß (evtl. nach Zugabe einiger Tropfen *THF* zur besseren Fällung), filtriert vom LiCl (bei **14** ist diese Filtration auch nach Zusatz von Na_2SO_4 als Filterhilfe langwierig), destilliert zuerst Lösungsmittel und überschüssiges Chlorsilan bei 20 °C/10 Torr ab und dann den Rückstand fraktionierend im Feinvakuum.

Die *N,N'*-Bis(. . . silyl)-cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazane

| . . . = | | | Sdp. | Schmp. | Ausbeute |
|-----------|---------------|------------|-----------|--------|----------|
| | | | [°C/Torr] | [°C] | [g; %] |
| 11 | trimethyl | $Sime_3$ | 65/0,01 | 27 | 4,8 31 |
| 12 | chlordimethyl | $Sime_2Cl$ | 117/0,03 | 47 | 7,3 43 |
| 13 | dichlormethyl | $SimeCl_2$ | 110/0,008 | 48 | 3,0 16 |
| 14 | trichlor | $SiCl_3$ | 130/0,001 | < – 18 | 3,0 13 |

erstarren aus den Destillaten in Form weicher, wachsartiger, niedrigschmelzender Kristalle. Nur **14** bleibt auch bei längerem Verweilen (infolge leichter Verunreinigung?) bei – 18 °C flüssig. Sie lösen sich alle leicht in inerten organischen Lösungsmitteln; mit Methanol erfolgt rasche Zersetzung.

Der Strukturbeweis wurde über Elementaranalysen, Protonenresonanz-, Massen- und teilweise IR-Spektren durchgeführt.

Elementaranalysen (Ber./Gef.):

| | Summenformel | Molmasse ^a | %C | %H | %Cl | %N | %Si |
|-----------|---------------------------|-------------------------|------------|------------|------------|----------|------------|
| 11 | $C_{14}H_{42}N_2Si_6$ | 407,02/415 ^b | 41,31/41,6 | 10,40/10,7 | | 6,88/6,8 | 41,40/40,9 |
| 12 | $C_{12}H_{36}Cl_2N_2Si_6$ | 447,86 | 32,18/32,3 | 8,10/8,28 | 15,83/15,6 | 6,26/6,1 | 37,63/36,9 |
| 13 | $C_{10}H_{30}Cl_4N_2Si_6$ | 488,69 | 24,58/24,8 | 6,19/6,7 | 29,02/28,5 | 5,73/5,7 | 34,48/34,2 |
| 14 | $C_8H_{24}Cl_6N_2Si_6$ | 529,52 | 18,15 | 4,57 | 40,17 | 5,29 | 31,82/31,6 |

^a Belegt durch Molpeak im Massenspektrum.

^b Kryoskopisch in Benzol.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Werte in τ [ppm]; **11** in C_6H_6 , **12**–**14** in $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$; alle Intensitäten wie erwartet) ist ein deutlicher Gang der Signale der Methylgruppen mit wachsenden Cl-Gehalt zu tieferem Feld beobachten, was bei den substituierenden Silylgruppen nahe lag: **11** 9,78, **12** 9,46, **13** 9,06, sich jedoch bis zu den Ringmethylgruppen hin auswirkte: **11** 9,86, **12** 9,56, **13** 9,48, **14** 9,35.

Im IR-Spektrum von **11** (Film; Wellenzahlen in cm^{-1}) finden sich die erwarteten²⁰ charakteristischen Banden: keine NH, 2955 und 2900 (w), νCH , 1415 (vw) $\delta_{\text{as}}(\text{Si})\text{CH}_3$, 1270 (vs) $\delta_{\text{s}}(\text{Si})\text{CH}_3$, 1070 (w) ?, 976 (m) ?, 930 (vs) $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$, 880 (s), 856 (s), 810 (s), 785 (m) $\rho(\text{Si})\text{CH}_3$, 738 (vw), 698 (m), 682 (m), 665 (m) νSiC und νSiN .

In den Massenspektren treten Fragmente auf, die sich dem Molekulation selbst und seinen ersten Zerfallsprodukten zuordnen lassen. Es schließt sich ein Bereich an, in dem Cl-haltige Bruchstücke durch ihr charakteristisches Isotopenmuster gesichert sind. Fragmente unterhalb $m/e = 130$ sind typisch für den zentralen $\text{Me}_8\text{Si}_4\text{N}_2$ -Sechsringbereich. Bei **14** zeigt ein sehr schwacher Peak bei $m/e = 550$ oberhalb des Molpeaks das Vorliegen einer Verunreinigung an.

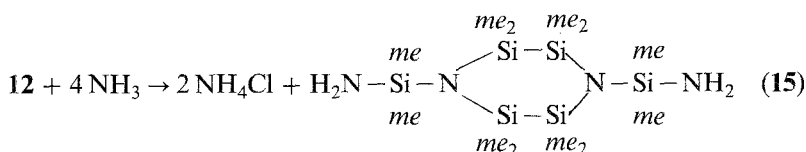
Massenspektren von **11**–**14**

(CH-7; 70 eV; 50 °C; bei **11** MS-9; m/e -Werte, in Klammern relative Intensität; R = Silylgruppe; ^a jeweils + H)

| | M^+ | $M - me_1^+$ | $M - me - \text{Sime}_2^+$ | $M - R_1^+$ | $M - R - \text{Sime}_2^+$ |
|-----------|-------------|--------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 11 | 406 (27) | 391 (32) | | 333 (100) | 275 (78) |
| 12 | 446 (16) | 431 (13) | 373 (62) | 353 (32) | 295 (58) |
| 13 | 488 (6) | 473 (7) | 415 (15) | 374 ^a (20) | 316 ^a (71) |
| 14 | 528 (8) | 513 (6) | 455 (10) | | |

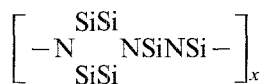
| | m/e | 11 | 12 | 13 | 14 | | m/e | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{me}_6\text{Si}_4\text{N}_2\text{Cl}_1^+$ | 265 | | (73) | (32) | | $\text{me}_4\text{Si}_2\text{N}_1^+$ | 130 | (35) | (100) | (66) | (50) |
| $\text{me}_4\text{Si}_3\text{NCl}_2^+$ | 228 | | | (49) | (100) | me_4Si_2^+ | 116 | (38) | (62) | | (48) |
| $\text{me}_6\text{Si}_3\text{NCl}_1^+$ | 224 ^a | | (90) | | | $\text{me}_2\text{Si}_2\text{N}_1^+$ | 100 | (14) | (93) | (100) | (62) |
| $\text{me}_5\text{Si}_3\text{NCl}_1^+$ | 208 | | (81) | (84) | | me_3Si_1^+ | | | | | |
| $\text{me}_5\text{Si}_2\text{NCl}_1^+$ | 150 | | | (51) | (66) | $\text{me}_2\text{SiN}_1^+$ ^a | 73 | (23) | (90) | (82) | (79) |
| $\text{meSi}_2\text{NCl}_1^+$ | 120 | | | (40) | (66) | | | | | | |
| $\text{me}_2\text{SiCl}_1^+$ | 93 | | | | (52) | | | | | | |

12 reagiert mit Ammoniak leicht und in hoher Ausbeute unter Substitution der beiden Chloratome zu *N,N'*-Bis(aminodimethylsilyl)-oktamethyl-cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazan (**15**):



Darstellung: Man kondensiert etwa 50 ml NH₃ bei - 80 °C in 100 ml absol. Petrolether (50/70 °C), tropft dazu unter Rühren langsam 3,7 g (0,008 mol) **12**, in 20 ml Petrolether gelöst, läßt auf Raumtemperatur kommen, wobei überschüssiges Ammoniak abdampft und Ammoniumchlorid ausfällt, filtriert, entfernt das Lösungsmittel bei 20 °C/10 Torr und destilliert anschließend fraktionierend im Feinvakuum bei 0,005 Torr. Es fallen bei 80 °C 3,1 g einer klaren Flüssigkeit an, die bei Aufbewahren im Kühlschrank erstarrt. Ausbeute 90%.

Es überraschte, daß trotz der Temperaturbeanspruchung keinerlei Kondensation der Aminogruppen $2 - \text{SiNH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + -\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}-$, wie sie sonst bei zweifacher Methylsubstitution am Si-Atom praktisch immer auftritt, zu beobachten war. In diesem Falle wäre ein interessantes Strukturpolymeres (**h**) zu erwarten gewesen. Auch für eine Umlagerung zu einem Zehnringsystem (**i**) ergaben sich keine Hinweise (vgl.²¹).



(h)



(i)

Die wachsartig-weichen Kristalle von **15** schmelzen bei 30 °C und zerfließen bereits unter dem Druck eines Spatels. Sie lösen sich gut in inerten organischen Lösungsmitteln und erscheinen kaum hydrolyseanfällig. Siedepunkt: 80 °C/0,005 Torr.

C₁₂H₄₀N₄Si₆ (409,00).

Ber./Gef. %C 35,24/35,4, %H 9,86/10,1, %N 13,70/13,0, %Si 41,20/40,1.

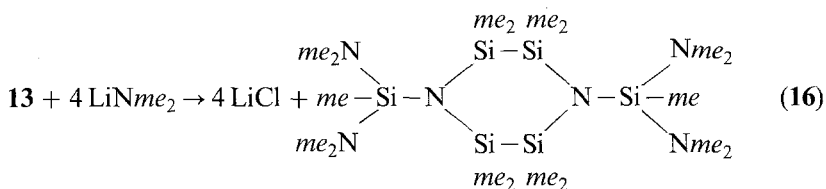
¹H-NMR (CCl₄/C₆H₆): τ [ppm] = 9,56 (2) und 9,70 (1) SiCH₃; NH nicht zu erkennen. Im Vergleich mit der Ausgangsverbindung **12** sind hier die Signale der Methylprotonen der Seitenkette deutlich zu höherem Feld verschoben.

IR-Spektrum (Film; Wellenzahlen in cm⁻¹): 3 480 (w) ν_{as} NH₂, 3 400 (w) ν_s NH₂, 2 950 (s), 2 900 (m) ν CH, 1 550 (w) δ NH₂, 1 410 (w) δ_{as} (Si)CH₃, 1 260 (vs) δ_s (Si)CH₃, 1 095 (m; br) δ NH₂, 915 (vs) ν_{as} SiNSi, 865 (s), 795 (s) ρ (Si)CH₃, 765 (m), 720 (w), 670 (m), 645 (m) ν SiC und ν SiN.

Im Massenspektrum treten häufig Fragmente mit H-Einfang auf:

$m/e = 408$ (13) M^+ , 394 (66) $M-CH_3 + H$, 392 (33) $M-NH_2/CH_4$, 377 (83) $392-CH_3$, 206 (100) $me_5Si_3N_3H_5^+$, 190 (83) $me_4Si_3N_3H_4^+$, 131 (66) $me_4Si_2NH^+$, 101 (53) $me_2Si_2NH^+$, 74 (55) $me_2SiNH_2^+ \cdot CH-7$, 70 eV, 50 °C.

13 setzte sich mit Methylamin nicht eindeutig um; bei Versuchen zur destillativen Isolierung des Rohprodukts trat heftige Gasentwicklung unter Zersetzung auf¹⁹. Auch mit Dimethylamin erfolgte nur eine unvollständige Substitution der vier Chloratome. Verwendet man jedoch metalliertes Dimethylamin, erhält man in guter Ausbeute *N,N'*-Bis[bis(dimethylamino)methylsilyl]-oktamethyl-cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazan (**16**):



Darstellung: In eine aus 5,1 g (0,080 mol) Butyllithiumlösung (15% in Hexan), 200 ml absol. Petrolether (50/70 °C) und überschüssigem Dimethylamin bereitete Suspension von Lithiumdimethylamid tropft man unter Rühren bei -60 °C 10 g (0,020 mol) **13**, in 30 ml Petrolether gelöst, läßt langsam auf Raumtemperatur kommen, erhitzt 3 h unter Rückfluß, leitet dann nochmals 1 h lang trockenes Dimethylamin durch die Reaktionsmischung, erhitzt erneut 2 h, filtriert, wäscht den Niederschlag gut nach, destilliert zuerst das Lösungsmittel bei 20 °C/10 Torr ab und danach den Rückstand fraktionierend im Feinvakuum bei 0,05 Torr. Bei 163 °C gehen 8,7 g (81%) **16** über, die bereits im Kühler zu erstarren beginnen. Das Produkt ist leicht braun gefärbt und enthält noch geringe Mengen des nur dreifach substituierten Derivats.

So erhaltenes **16** schmilzt bei 74 °C. Es löst sich mäßig gut in inerten organischen Lösungsmitteln und erscheint nicht hydrolyseanfällig.

$C_{18}H_{54}N_6Si_6$ (523,19).

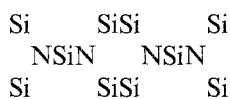
Ber./Gef. %C 41,32/41,4, %H 10,40/10,2, %N 16,06/15,7, %Si 32,21/32,0.

¹H-NMR-Spektrum (CCl_4/C_6H_6): $\tau = 9,83$ (2), 9,73 (8) $SiCH_3$, 7,54 (7) NCH_3 (schwache Nebensignale zeigen nicht völlige Reinheit an).

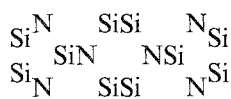
Massenspektrum (CH-7, 70 eV, 50 °C): $m/e = 522$ (17) M^+ , 507 (7) $M-CH_3$, 478 (17) $M-Nme_2$, 334 (20) $M-Sime(Nme_2)_2-Sime_2 + H$, 262 (100) $M/2 + H$, 217 (85) $me_7Si_3N_2^+$, 203 (76) $me_7Si_2N_3^+$, 130 (38) $me_4Si_2N^+$, 116 (40) $me_4Si_2^+?$, 102 (49) me_4SiN^+ . Daneben schwach 513 [= M^+ von $(Nme_2)_3Clme_2Si_2N_2Si_4me_8$] und 253 (= $me_7Si_3NCl + H$) mit Cl-Isotopenmuster.

Bei einigen weiteren Ansätzen konnten Verbindungen mit (permethylierten) SiN-Strukturgerüsten (**j**) [aus der Reaktion von **12** mit $NaN(Sime_3)_2$] oder (**k**) (aus der Reaktion von **13** mit metalliertem $HmeNSime_2Sime_2NmeH$) oder (**l**) und

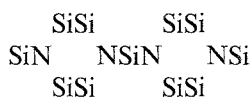
(m) (aus der Reaktion von metalliertem **3** mit $me_2SiCl_2/2me_3SiCl$ bzw. mit $ClSiime_2Sime_2Cl/2me_3SiCl$) nicht isoliert werden: aus den Rohprodukten kristallisierten entsprechende Substanzen auch bei längerem Stehen nicht aus, und ihre Molmassen bei und oberhalb $700 [g \text{ mol}^{-1}]$ ließen Destillationen ohne gleichzeitige Zersetzung nicht mehr zu. Ebenso verlief ein Versuch zur Darstellung der eingangs erwähnten polymeren Struktur (**g**) aus metalliertem **3** mit me_3SiCl_2 unbefriedigend¹⁹.



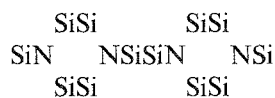
(j)



(k)



(l)



(m)

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, wie der Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, für die Förderung der Untersuchungen durch Forschungsbeihilfen.

Literatur

- ¹ 35. Mitt.: Wannagat U., Eisele G., Z. Naturforsch. **33b**, 475 (1978).
- ² Zugleich 162. Mitt. über Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 161: Wannagat U., Blumenthal Th., Brauer D. J., Bürger H., Monatsh. Chem. **114**, 1271 (1983).
- ³ Wannagat U., Brandstätter O., Angew. Chem. **75**, 345 (1963).
- ⁴ Wannagat U., Brandstätter O., Monatsh. Chem. **97**, 1352 (1966).
- ⁵ Wannagat U., Autzen H., Schlingmann M., Z. Anorg. Allg. Chem. **419**, 41 (1976).
- ⁶ Wannagat U., Blumenthal Th., Eisele G., König A., Schächter R., Z. Naturforsch. **36b**, 1479 (1981).
- ⁷ Brewer S. D., Haber C. P., J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3888 (1948).
- ⁸ Wannagat U., Gerschler L., Wismar H. J., Monatsh. Chem. **102**, 1834 (1971).
- ⁹ Behmel K., Schulze M., Wannagat U., Z. analyt. Chem. **241**, 1 (1968).
- ¹⁰ Wannagat U., Bolling W., unveröffentlicht; Dissertation Bolling W., Techn. Univ. Braunschweig, 1970.
- ¹¹ Wannagat U., König A., unveröffentlicht; Dissertation König A., Techn. Univ. Braunschweig, 1978.
- ¹² Wismar H. J., Wannagat U., Monatsh. Chem. **104**, 1465 (1973).
- ¹³ Wannagat U., Bogusch E., Monatsh. Chem. **102**, 1806 (1971).
- ¹⁴ Wannagat U., Bogusch E., Geymayer P., Monatsh. Chem. **95**, 801 (1964).
- ¹⁵ Wannagat U., Angew. Chem. **77**, 626 (1965).
- ¹⁶ Larsson E., Smith B., Acta chem. scand. **3**, 487 (1949).

¹⁷ Wannagat U., Gerschler L., Inorg. Nuclear Chem. Letters **7**, 285 (1971).

¹⁸ Wannagat U., Chemiker-Ztg. **97**, 105 (1973).

¹⁹ Einzelheiten der Reaktionen siehe Blumenthal Th., Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig, 1983.

²⁰ Hengge E., Pletka H. D., Höfler F., Monatsh. Chem. **101**, 325 (1970).

²¹ Wannagat U., Braun R., Gerschler L., Z. Anorg. Allg. Chem. **381**, 168 (1971).