

## Neue anorganische Ringsysteme<sup>1,2</sup>

### 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)

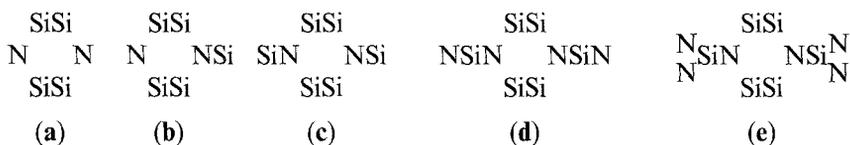
*Novel Inorganic Ringsystems<sup>1,2</sup>. 36. A Novel Ninemembered Cyclosilazane System and New Compounds in the Class of Cyclotetrasiladiazanes*

The formerly unknown Si-dodecamethyl-cyclo-hexasila-3,6,9-triazane ( $-\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NH}-$ )<sub>3</sub> (**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 ( $-\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NH}-$ )<sub>2</sub> (**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.

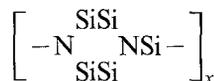
(Keywords: Silicon-nitrogen compounds; Cyclohexasilatriazane; Cyclotetrasiladiazane derivatives)

#### Einleitung

Das bereits 1963 erstmalig<sup>3</sup> dargestellte Ringsystem des Cyclotetrasilazans („Tetrasilapiperazin“) ist bisher kaum näher untersucht worden. So kennt man als N-Substituenten bisher nur H, einige einfache Organylgruppen<sup>4,5</sup> und die Trimethylsilylgruppe<sup>6</sup>. 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)

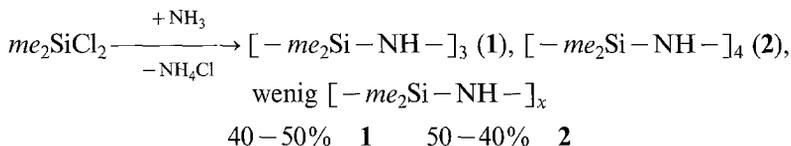


(g)

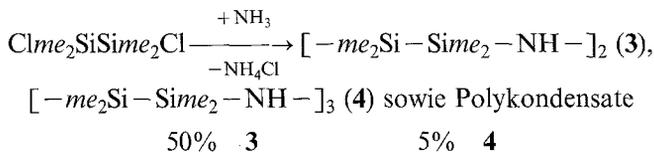
### Ergebnisse und Diskussion

#### *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<sup>7,8</sup>



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  $\text{NH}_3$  in eine eisgekühlte Lösung des Disilans in absol. Petrolether<sup>4</sup> oder durch Zutropfen des Disilans in Petrolether zu verflüssigtem  $\text{NH}_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$ . Nach Abfiltrieren und Waschen des angefallenen Ammoniumchlorids, Abziehen des Lösungsmittels und fraktionierender Destillation des Rückstandes im Vakuum bei 2 Torr und  $61^\circ\text{C}$  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.)
<b>3</b>	61°/2	1,4750	0,8860	387,3/387,4	84,38/ 83,46
<b>4</b>	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* ( $MR_E$ ;  $\Sigma$  tabellierte Bindungsinckremente = Molmasse  $\cdot n_D^{20}$ ) und nach *Lorentz-Lorenz* ( $MR_L$ ;  $\Sigma$  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. <sup>6</sup>).

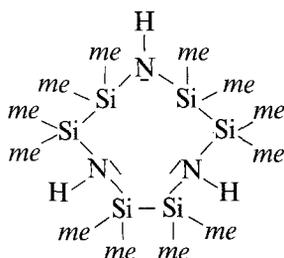
	Bruttoformel	Molmasse	%C	%H	%N	%Si	Si-Si	N-H						
<b>3</b>	$C_8H_{26}N_2Si_4$	Ber. 262,65	36,58	9,98	10,67	42,77	2	2						
		Gef. 262 <sup>a</sup>							1,96	1,92				
<b>4</b>	$C_{12}H_{39}N_3Si_6$	Ber. 393,98	36,58	9,98	10,67	42,77	3	3						
		Gef. 393 <sup>a</sup>							34,6	9,8	10,9	43,3	2,83	2,86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

<sup>a</sup> Massenspektroskopisch.

<sup>b</sup> Kryoskopisch.

Elementaranalytische Werte für **4** sind in Einklang mit der Summenformel. Aus den Werten für die Bestimmung der Si - Si-Bindung nach <sup>9</sup> wie der N - H-Protonen nach *Zerewitinoff* (vgl. <sup>10</sup>) 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 sind<sup>11</sup>. 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**<sup>6</sup>.

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<sup>4,6</sup>. 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**<sup>6</sup>.

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

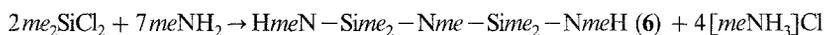
3 390 w/3 350 w  $\nu NH$ , 2 940 s/2 890 m  $\nu CH$ , 1 395 m  $\delta_{as}Si(CH_3)$ , 1 245 s  $\delta_sSi(CH_3)$ , 1 170 sh, 1 140 s/1 115 s  $\delta NH$ , 930–915 vs (br)  $\nu_{as} SiNSi$ , 860 sh, 830 s/810 s  $\rho Si(CH_3)$ , 760 s  $\nu SiC$ , 715 m, 670 m.

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  $\text{CH}_2\text{N}_2$  anzugreifen.

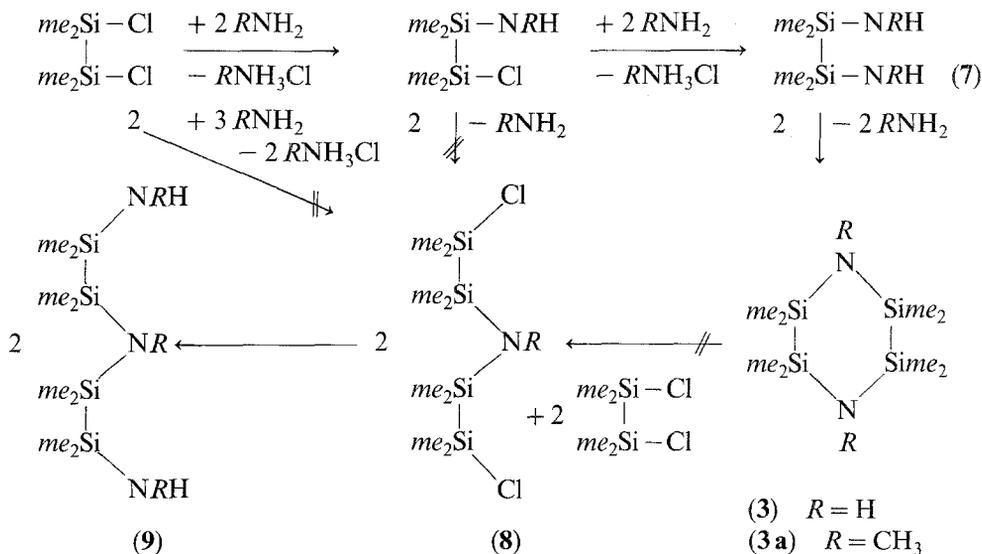
*Versuche zur Darstellung von Bis(chlordisilanyl)aminen*

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<sup>8,12</sup>. Das synthetisch so erfolgreich einzusetzende **5**<sup>13</sup> läßt sich auch durch Cyclosilazan-Ringspaltung mit  $\text{HCl}$ <sup>14</sup> oder besser noch mit Dimethyldichlorsilan<sup>15</sup> 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)pentamethylsilazans<sup>16</sup> (**6**), das nur unter verschärften Bedingungen zum Nonamethylcyclotrisilazan weiterreagiert<sup>17</sup>.



Es stellte sich die Frage, ob analoge Reaktionen auch mit Dichlortetramethylsilan oder im System des Tetrasilapiperazins **3** durchzuführen waren. Die zu erwartenden difunktionellen Bausteine **8** und **9** hätten Synthesemöglichkeiten für zahlreiche neue Ringsysteme<sup>18</sup> gegeben:



Im Falle der Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  ( $R = \text{H}$ ) konnte neben **3** (und **4**) keines der im Schema aufgeführten weiteren Reaktionsprodukte nachgewiesen und isoliert werden, obwohl für die Bildung von **4** Reaktionsschritte über

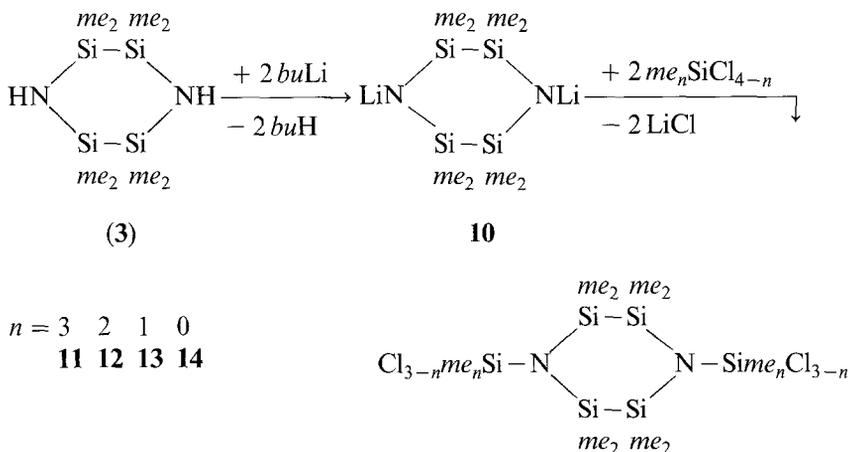
7 und 9 als folgerichtig anzusehen sind. Ebenso konnte **3a** nicht mit Dichlortetramethylidisilan zu **8** umgesetzt werden (dreitägiges Erhitzen unter Rückflußsieden); die Ausgangsprodukte lagen selbst nach vorherigem Zusatz von  $\text{AlCl}_3$  weitgehend unverändert vor.

Reagiert Dichlortetramethylidisilan mit überschüssigem Methylamin ( $1 : > 4$ ), so kann **7** ( $R = \text{CH}_3$ ) isoliert werden<sup>5</sup>. Bei einem stöchiometrischen Ansatz 2:3 bildet sich jedoch kein **8**, und ersetzt man hierbei  $2 \text{RNH}_2$  durch 2 Triethylamin (zur Bindung des  $\text{HCl}$ ), so entsteht selbst bei schonender Reaktionsführung ( $-80^\circ\text{C}$ ) nur **7** neben unumgesetztem Ausgangsprodukt<sup>19</sup>.

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  $\text{meNH}_2$  zu **7** und **3a** hin ab. Die Kombinationen  $\text{HN-Si-Cl}$  (leichte Kondensation an der  $\text{NH}$ -Funktion, erschwerte Aminierung der  $\text{Cl}$ -Funktion) und  $\text{NH-Si-Si-Cl}$  (leichte Aminierung der  $\text{Cl}$ -Funktion, erschwerte Kondensation der  $\text{NH}$ -Funktion) sind also nicht adäquat: im ersteren Falle beeinflussen sich  $\text{N}$  und  $\text{Cl}$  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  $\text{NH}$ -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<sup>-1</sup>]).

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. [°C/Torr]	Schmp. [°C]	Ausbeute [g; %]
<b>11</b>	trimethyl	$Sime_3$	65/0,01	27	4,8 31
<b>12</b>	chlordimethyl	$Sime_2Cl$	117/0,03	47	7,3 43
<b>13</b>	dichlormethyl	$SimeCl_2$	110/0,008	48	3,0 16
<b>14</b>	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 <sup>a</sup>	%C	%H	%Cl	%N	%Si
<b>11</b>	$C_{14}H_{42}N_2Si_6$	407,02/415 <sup>b</sup>	41,31/41,6	10,40/10,7		6,88/6,8	41,40/40,9
<b>12</b>	$C_{12}H_{36}Cl_2N_2Si_6$	447,86	32,18/32,3	8,10/8,28	15,83/15,6	6,26/6,1	37,63/36,9
<b>13</b>	$C_{10}H_{30}Cl_4N_2Si_6$	488,69	24,58/24,8	6,19/6,7	29,02/28,5	5,73/5,7	34,48/34,2
<b>14</b>	$C_8H_{24}Cl_6N_2Si_6$	529,52	18,15	4,57	40,17	5,29	31,82/31,6

<sup>a</sup> Belegt durch Molpeak im Massenspektrum.

<sup>b</sup> Kryoskopisch in Benzol.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Werte in  $\tau$  [ppm]; **11** in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , **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  $\text{cm}^{-1}$ ) finden sich die erwarteten<sup>20</sup> charakteristischen Banden: keine NH, 2955 und 2900 (w),  $\nu\text{CH}$ , 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)  $\nu\text{SiC}$  und  $\nu\text{SiN}$ .

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.

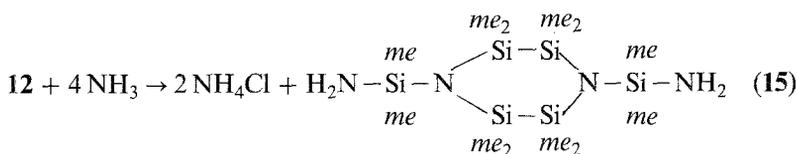
#### Massenspektren von **11**–**14**

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

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

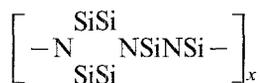
	$m/e$	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>		$m/e$	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
$\text{me}_6\text{Si}_4\text{N}_2\text{Cl}_1^+$	265		(73)	(32)		$\text{me}_4\text{Si}_2\text{N}_1^+$	130	(35)	(100)	(66)	(50)
$\text{me}_4\text{Si}_3\text{NCl}_2^+$	228			(49)	(100)	$\text{me}_4\text{Si}_2^+$	116	(38)	(62)		(48)
$\text{me}_6\text{Si}_3\text{NCl}_1^+$	224 <sup>a</sup>		(90)			$\text{me}_2\text{Si}_2\text{N}_1^+$	100	(14)	(93)	(100)	(62)
$\text{me}_3\text{Si}_3\text{NCl}_1^+$	208		(81)	(84)		$\text{me}_3\text{Si}_1^+$					
$\text{me}_3\text{Si}_2\text{NCl}_1^+$	150			(51)	(66)	$\text{me}_2\text{SiN}_1^+$ <sup>a</sup>	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 NH<sub>3</sub> 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.<sup>21</sup>).



(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.

C<sub>12</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> (409,00).

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

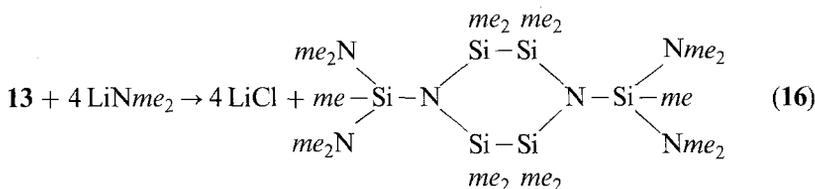
<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): τ [ppm] = 9,56 (2) und 9,70 (1) SiCH<sub>3</sub>; NH nicht zu erkennen. Im Vergleich mit der Ausgangsverbindung **12** sind hier die Signale der Methylprotonen der Seitenkette deutlich zu höherem Feld verschoben.

IR-Spektrum (Film; Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup>): 3 480 (w) ν<sub>as</sub> NH<sub>2</sub>, 3 400 (w) ν<sub>s</sub> NH<sub>2</sub>, 2 950 (s), 2 900 (m) ν CH, 1 550 (w) δ NH<sub>2</sub>, 1 410 (w) δ<sub>as</sub> (Si)CH<sub>3</sub>, 1 260 (vs) δ<sub>s</sub> (Si)CH<sub>3</sub>, 1 095 (m; br) δ NH<sub>2</sub>, 915 (vs) ν<sub>as</sub> SiNSi, 865 (s), 795 (s) ρ (Si)CH<sub>3</sub>, 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 auf<sup>19</sup>. 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.

<sup>1</sup>H-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).

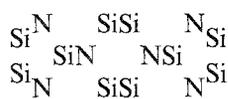
Massenspektrum (CH-7, 70 eV, 50 °C):  $m/e = 522$  (17)  $M^+$ , 507 (7)  $M-CH_3$ , 478 (17)  $M-Nme_2$ , 334 (20)  $M-Sime(Nme_2)_2-Sime_2 + H$ , 262 (100)  $M/2 + H$ , 217 (85)  $me_7Si_3N_2^+$ , 203 (76)  $me_7Si_2N_3^+$ , 130 (38)  $me_4Si_2N^+$ , 116 (40)  $me_4Si_2^+?$ , 102 (49)  $me_4SiN^+$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

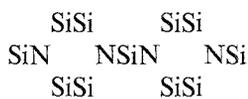
(m) (aus der Reaktion von metalliertem **3** mit  $me_2SiCl_2/2me_3SiCl$  bzw. mit  $ClSiime_2Sime_2Cl/2me_3SiCl$ ) nicht isoliert werden: aus den Rohprodukten kristallisierten entsprechende Substanzen auch bei längerem Stehen nicht aus, und ihre Molmassen bei und oberhalb  $700 [g mol^{-1}]$  ließen Destillationen ohne gleichzeitige Zersetzung nicht mehr zu. Ebenso verlief ein Versuch zur Darstellung der eingangs erwähnten polymeren Struktur (**g**) aus metalliertem **3** mit  $me_3SiCl_2$  unbefriedigend<sup>19</sup>.



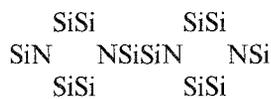
(j)



(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

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

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

<sup>18</sup> Wannagat U., Chemiker-Ztg. **97**, 105 (1973).

<sup>19</sup> Einzelheiten der Reaktionen siehe Blumenthal Th., Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig, 1983.

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

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