

Verbindungen 17–20: 12,6 g (20 mMol) von **12** bzw. 11,7 g (15 mMol) von **13**, gelöst in je 20 ml Petroläther, werden unter kräftigem Rühren in eine Mischung von 50 ml Triäthylamin und 3 ml Wasser getropft. Eine Std. wird bei Raumtemperatur gerührt, dann kurz zum Sieden erhitzt, das Hydrochlorid nach dem Abkühlen filtriert und der Ansatz zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abddestillieren alles Flüchtigten bei Raumtemperatur im Vakuum wird der ölige Rückstand im Hochvakuum bei 70–80° bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Ausb. 11,7 g (99%) an Verbindung **17** und 11,1 g (100%) an **18**.

19 und **20** werden durch Umsetzung von 37,4 g (78 mMol) **11** bzw. 31,4 g (50 mMol) **12** mit 100 ml Diäthylamin in 250 ml Hexan, einstündiges Kochen, Filtrieren des Hydrochlorids und anschließender Fraktionierung dargestellt. Ausb. 34,4 g (80%) **19** und 27,5 g (78,3%) **20**.

Die Polymeren 21 und 22: Durch 8- bis 10-stdg. Erhitzen von 5,4 g (9,7 mMol) **19** mit 1,8 g (9,7 mMol) 4,4'-Dihydroxydiphenyl in 25 ml Xylol werden bei einem Umsatz von 100% nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Polymeren bei 100°/1 Torr 5,8 g an **21** erhalten. Analog werden aus 7 g (10 mMol) **20** und 1,8 g (10 mMol) 4,4'-Dihydroxydiphenyl 7,2 g des Polymeren **22** isoliert.

Zur Darstellung der Verbindungen 23–26 wird wie bei den Verbindungen **9** und **10** beschrieben verfahren. Dazu wird ein Überschuss (43 g) an 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan mit 15,3 g (50 mMol) **7** umgesetzt. Die Fraktionierung liefert 19,8 g (44,4% – bez. auf **7**) **23** und 11,3 g an **24**. In gleicher Weise isoliert man aus 30 g **11** und 4,6 g (15 mMol) **7** die Verbindung **25** in 80,7% (14,3 g) Ausbeute. Als höhersiedende Fraktion fallen 3,8 g von Verbindung **26** an.

Die Oligomeren 27–30: Es werden **27** durch kurzes Erhitzen von 5 g (16 mMol) 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan mit 5,4 g (16 mMol) **7** auf 300°, und die Verbindungen **28**, **29** und **30** durch 5-stdg. Kochen von 12 g (40 mMol) **7** mit jeweils 40 mMol Dimethyldichlorsilan, 1,3-Tetramethyldisiloxan bzw. 1,5-Hexamethyltrisiloxan in 5 ml CCl₄ erhalten. Nach dem Versetzen mit Aktivkohle, Filtration über Celite und Vertreiben der Lösungsmittel werden die Oligomeren bei maximal 100°/1 Torr bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Die Ausbeuten sind quantitativ (bez. auf **7**).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XVII. Mitt.: W. FINK, *Helv.* 51, 1159 (1968).
- [2] TH. W. RAY & R. E. BURKS JR., Annual Report, Southern Research Inst., Birmingham, Alabama, 28. Feb. 1962, S. 42.
- [3] C. R. KRÜGER & E. G. ROCHOW, *Angew. Chem.* 74, 491 (1962); *Z. anorg. allg. Chem.* 338, 113 (1965).
- [4] U. WANNAGAT & H. NIEDERPRÜM, *Z. anorg. allg. Chem.* 308, 338 (1961).
- [5] XV. Mitt.: W. FINK, *Helv.* 51, 1011 (1968).

187. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, XIX [1]

Die thermische Stabilität von Silicium-Stickstoff Verbindungen

von Walter Fink

MONSANTO RESEARCH S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(24. VII. 69)

Summary. The thermal stability of some types of silicon-nitrogen compounds was investigated.

Wir konnten kürzlich über die Synthese thermisch beständiger Silazan- und Silylamin-Polymerer berichten [2]. Vorausgegangen war diesen Arbeiten eine Untersuchung über etwaige Zusammenhänge zwischen der Struktur monomerer SiN-Verbindungen und deren thermischer Beständigkeit. Es wurde eine grosse Zahl von Sub-

stanzen aus acht Verbindungsklassen, die bereits eine gewisse Stabilität versprechen, auf ihre thermische Beständigkeit untersucht. Die Zersetzungstemperaturen von 74 ausgewählten Beispielen sind in den Tabellen zusammengefasst.

Bei der Wahl der Substituenten an Silicium und Stickstoff beschränkten wir uns weitgehend auf Methyl-, Phenyl- und Triorganosiloxygruppen. Neben thermischer Stabilität kommt diesen eine gewisse kommerzielle Bedeutung zu.

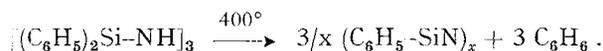
Die Bestimmung der thermischen Stabilität erfolgte mit Hilfe des isothermen zeitlichen Druckanstieges über der sich zersetzenden Substanz bei verschiedenen Temperaturen [3]. Der Logarithmus der zeitlichen Druckänderung dp/dt aufgetragen gegen die reziproke absol. Temperatur ergibt eine Gerade. dp/dt folgt somit dem ARRHENIUS'schen Gesetz; es ist direkt proportional der Zersetzungsgeschwindigkeit. Daraus leitet sich die Zersetzungstemperatur ab. Sie ist definiert als die Temperatur bei der $dp/dt = 0,014$ Torr/s, entsprechend einer Druckänderung über der Substanz von 500 Torr in 10 Stunden.

Die thermische Beständigkeit der SiN-Verbindungen. Mono- und Disilylamine sowie Disilazane stellen die einfachste Klasse unter den Silicium-Stickstoff-Verbindungen dar. Da bei rein methylsubstituierten Verbindungen die Zersetzungstemperaturen durchwegs über den Siedetemperaturen bei 760 Torr liegen, konnten nur methyl/phenyl- und perphenylsubstituierte Silylamine und Silazane geprüft werden.

Unter Stickstoff haben die untersuchten Verbindungen (1–11) Zersetzungstemperaturen, die zwischen 360 und 410°C liegen. Eine Ausnahme bildet Hexaphenyldisilazan (5), das bereits bei 321° rasch abgebaut wird. Die quantitative Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte der Verbindung 5 zeigt, dass dabei vor allem die Silicium-Phenyl-Bindung durch den Silazanwasserstoff attackiert wird. In Heptaphenyldisilazan (10), in dem der Silazanwasserstoff in 5 durch Phenyl ersetzt ist, erhöht sich die Beständigkeit sprunghaft auf 381°. Auffallend ist die Verfestigung der Silicium-Phenyl-Bindung in Disilazanen durch eine Si-CH₃-Gruppe. Ein Vergleich der Zersetzungstemperaturen von Hexaphenyldisilazan (5) (321°) und 1,3-Dimethyl-tetraphenyl-disilazan (4) (408°) zeigt dies deutlich. Die thermische Beständigkeit der Disilazane ist – ausgenommen Verbindung 5 – etwa vergleichbar mit der strukturell äquivalenten Disiloxane. Für 1,3-Tetramethyl-diphenyldisiloxan, 1,3-Dimethyl-tetraphenyldisiloxan und Hexaphenyldisiloxan fanden wir Zersetzungstemperaturen von > 296°, 387° bzw. 388°.

Tris-silylamine werden im Temperaturbereich von 340 bis 390° thermisch abgebaut. Überraschend wenig stabil sind permethylierte Verbindungen. Tris-trimethylsilylamin (12) zersetzt sich z. B. bei 351°, 1,5-Hexamethyl-2,4-bis-(trimethylsilyl)-3-dimethyl-trisilazan (15) schon bei 345°. Gemischt methyl/phenyl-substituierte Verbindungen zeigen auch in diesem Falle die höchsten Zersetzungstemperaturen.

Der Zersetzungsbereich *cyclischer Silazane* ist deutlich niedriger als der von Disilazanen. Wie bei Hexaphenyldisilazan (5) so wird auch bei Hexaphenylcyclotrisilazan (16) der frühe Abbau durch die leichte Spaltbarkeit einer Si-Phenyl-Bindung begünstigt. Verschiedentlich wurde diese Reaktion zum Aufbau hochvernetzter und thermisch recht stabiler SiN-Polymerer herangezogen [4].



Die Substitution bereits eines der Silazanwasserstoffe in Hexaphenylcyclotrisilazan (**16**) durch eine Trimethylsilylgruppe (Verb. **18**) bewirkt eine leichte Stabilitätserhöhung. Bemerkenswert ist die hohe Zersetzungstemperatur von 411° des Siloxazanes **19**. Ganz allgemein lässt sich feststellen, dass cyclische Siloxane stabiler sind als cyclische Silazane (vgl. Verb. **20**).

In der Literatur finden sich Anhaltspunkte für eine hohe Beständigkeit der 1,3-Diaza-2-sila-cycloalkane. Es wurde daher eine grössere Zahl dieser Verbindungen geprüft.

1,3-Triorganosilyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentane und -cyclohexane haben bei etwa 385° ihre Stabilitätsgrenze. Diese gilt für Cyclen mit methyl/phenyl- oder perphenyl-substituierten Silyl- und Silagruppen. Trimethylsiloxysubstitution an den exocyclischen Silylgruppen (Verb. **24** und **29**) sowie Substitution an den Ring-Methyleneinheiten (wie etwa in Verb. **25**) erniedrigen die thermische Stabilität.

1,2,2,3-Tetraphenyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan (**30**) ist bis 371° stabil.

Über Polymethylenketten kondensierte α,ω -silylierte 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane (**31** und **32**) haben im Vergleich zu den monomeren Verbindungen eine deutlich herabgesetzte Stabilität. Dies ist weniger auf den Einfluss der Aggregation als vielmehr auf die thermische Labilität der die Fünfringe verknüpfenden Polymethylene zurückzuführen («offenkettige» Polymethylenketten sind thermisch instabiler als «cyclische»). Die Zersetzungstemperaturen α,ω -silylierter 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane, die über Dimethylsilylgruppen miteinander verknüpft sind (Verb. **33–38**), differieren nämlich nicht wesentlich von denen entsprechend substituierter Monomerer. Mit zunehmender Kettenlänge sinken die Zersetzungspunkte allerdings etwas ab.

Eine interessante Klasse von SiN-Verbindungen stellen die *Cyclodisilazane* dar. Die am Stickstoff (1,3-Stellung) alkylierten 4-gliedrigen Silazanringe zeigen Zersetzungstemperaturen, die knapp unter 400° liegen. Zersetzungstemperaturen von 440 bis 480° werden dagegen bei den 1,3-aromatisch substituierten Cyclodisilazanen beobachtet. Wie zu erwarten senken Substituenten am Phenyl (Fluor, Trifluormethyl, Methyl) die Stabilität.

Thermisch noch beständiger sind 1,3-triorganosilylsubstituierte Cyclodisilazane. 1,3-Bis-trimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl (**51**)- und 1,3-Bis-triphenylsilyl-2,2,4,4-tetraphenyl-cyclodisilazan besitzen mit 503 bzw. 498° die höchsten Zersetzungstemperaturen, die wir bei Silicium-Stickstoff-Verbindungen fanden. Die Kondensation zu Oligomeren verringert die Beständigkeit etwas (Verb. **51–55**).

Gemischt methyl/phenyl-substituierte 1,3-Disilyl-cyclodisilazane (Verb. **64–70**) haben – weitgehend unabhängig von der positionellen Anordnung der organischen Reste – Zersetzungstemperaturen um 410 bis 440°. Es fällt jedoch auf, dass Verbindungen mit einheitlich substituierten Diorgano-sila-Ring (**64**)- oder Triorganosilyl-einheiten (**70**) etwas höhere Zersetzungspunkte aufweisen als solche mit uneinheitlicher Substitution.

Zu erwähnen sei noch die relativ hohe Beständigkeit (411 bis 427°) von Cyclodisilazanen die am Stickstoff längere Dimethylsiloxanketten tragen (Verb. **71** bis **74**).

Den Herren H. U. KELLENBERGER und A. WENGER danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

Zersetzungstemperaturen (°C) von Silicium-Stickstoff-Verbindungen (Verb.-Nr. in Klammern).

Silylamine and Disilazane

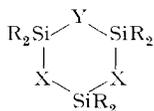


A	A'	R	
		H	C ₆ H ₅
CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ Si	C ₆ H ₅	> 381° (1) ^a	382° (7)
(C ₆ H ₅) ₃ Si	C ₆ H ₅	367° (2)	-
(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ Si	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ Si	> 319° (3) ^a	> 378° (8) ^a
CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ Si	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ Si	408° (4)	399° (9)
(C ₆ H ₅) ₃ Si	(C ₆ H ₅) ₃ Si	321° (5)	381° (10)
(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ Si	-	> 376° (11) ^a
<i>p</i> -C ₆ H ₅ ·O·C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ Si		365° (6)	-

Tris-silylamine

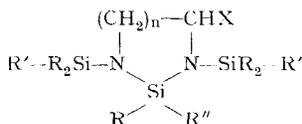
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ N	[(CH ₃) ₂ PhSi] ₃ N	[(CH ₃)Ph ₂ Si] ₃ N	[((CH ₃) ₃ Si) ₂ N] ₂ Si(CH ₃) ₂
351° (12) [5]	388° (13)	383° (14)	345° (15)

Cyclische Silazane

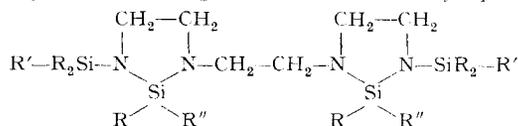


X	NH	NH	O	O
Y	NH	N-Si(CH ₃) ₃	N-CH ₃	O
Ph ₂ Si	369° (16)	381° (18)	411° (19)	428° (20)
CH ₃ PhSi	323° (17)	-	-	-
<i>(cis-trans)</i>				

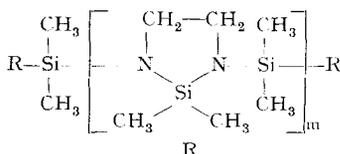
1,3-Silyl-1,3-diaza-2-sila-cycloalkane. - a) *1,3-Silyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentane* (*n* = 1)- und *hexane* (*n* = 2)



n	Verb. Nr.	R	R'	R''	X	T (°C)
1	21	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	371°
	22	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	H	381°
	23	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	383°
	24	CH ₃	(CH ₃) ₃ SiO	CH ₃	H	303 ± 5°
	25	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	352°
2	26	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	387°
	27	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	H	365°
	28	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	388°
	29	CH ₃	(CH ₃) ₃ SiO	CH ₃	H	307°

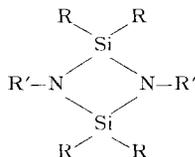
b) α,ω -Triorganosilylsubstituierte, oligomere 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane


Verb. Nr.	R	R'	R''	T (°C)
31	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	319°
32	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	325 ± 5°



m	R	(CH ₃) ₃ SiO	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ SiO	
1	C ₆ H ₅	371° (21)	303 ± 5° (24)	389° (36)
2		367° (33)	352° (34)	367° (37)
3			322° (35)	364° (38)

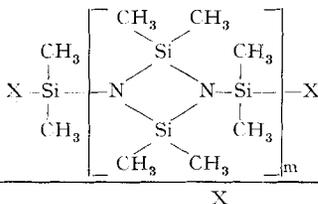
1,3-Alkylierte und arylierte Cyclodisilazane



Verb. Nr.	39	40	41	42	43	44	45
R	Ph	Ph	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Ph	CH ₃
R'	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₁	Ph	Ph	p-C ₆ H ₅ ·C ₆ H ₄
T (°C)	392°	394°	> 223° a)	> 317° a)	481°	455°	432°

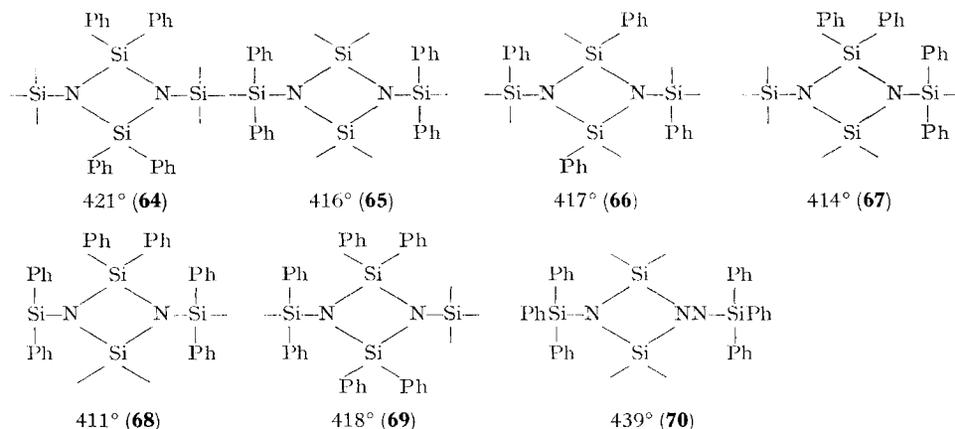
Verb. Nr.	46	47	48	49	50
R	Ph	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R'	p-C ₆ H ₅ ·C ₆ H ₄	m-	2,4,6-	m-C ₆ H ₄ F	m-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃
T (°C)	443°	C ₆ H ₅ ·O·C ₆ H ₄ 442°	(CH ₃) ₃ ·C ₆ H ₂ 365°	418°	384°

1,3-Silylierte monomere und oligomere Cyclodisilazane



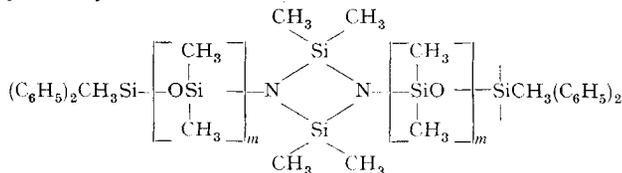
m	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ SiO	(C ₆ H ₅) ₃ SiO
1	503 ± 5° (51) ^b [6]	> 369° (56) ^a	427° (59)	418° (61)
2	> 340° (52) ^a	422° (57)	419° (60)	419° (62)
3	462° (53)	426° (58)		418° (63)
5	459° (54)			
7	395° (55)			

Methyl|phenyl-substituierte 1,3-silylierte Cyclodisilazane



Freie Valenzen am Si = CH₃-

Mit Oligosiloxanen modifizierte Cyclodisilazane



Verb. Nr.	71	72	73	74
m	1	2	3	4
<i>T</i> (°C)	427°	417°	413°	411°

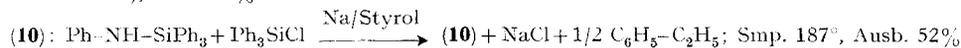
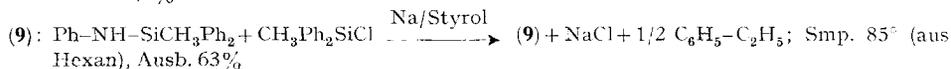
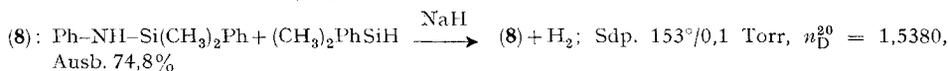
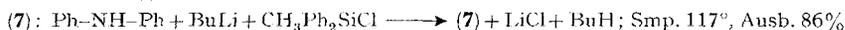
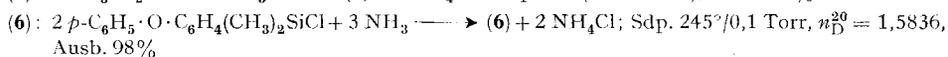
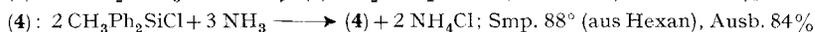
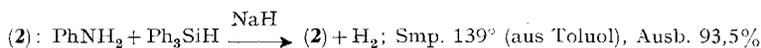
a) Zersetzungstemperaturen über dem Siedepunkt bei 760 Torr.

b) Bestimmt mit einem Hochdruck-Isoteniscope.

Experimentelles. - Die thermischen Stabilitäten der Verbindungen bestimmten wir mit Hilfe eines Isotenisscopes nach der in der Literatur ausführlich beschriebenen Methode [3].

Die Mehrzahl der Verbindungen wurde nach Literaturangabe dargestellt: **(1)** (**11**) (**30-32**) [7], **(21-23)** (**25-28**) [8], **(24)** (**33-38**) [9], **(40)** (**42-44**) (**50**) [10], **(39)** (**41**) (**45-49**) [11], **(51-63)** [12], **(64)** bis **70** [13], **(71-74)** [1], **(3)** [14], **(5)** [15], **(12)** [16], **(15)** [17], **(16)** [18], **(17)** [19], **(20)** [20].

Die nicht bekannten Verbindungen erhielten wir durch folgende Reaktionen:



- (13): $[(\text{CH}_3)_2\text{PhSi}]_2\text{NH} + (\text{CH}_3)_2\text{PhSiCl} \xrightarrow{\text{Na/Styrol}} (\mathbf{13}) + \text{NaCl} + 1/2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$; Smp. 134°, Ausb. 53%
- (14): $[\text{CH}_3\text{Ph}_2\text{Si}]_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{Ph}_2\text{SiCl} \xrightarrow{\text{Na/Styrol}} (\mathbf{14}) + \text{NaCl} + 1/2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$; Smp. 148°, Ausb. 45%
- (18): $(\text{Ph}_2\text{Si-NH})_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} \xrightarrow{\text{Na/Styrol}} (\mathbf{18}) + \text{NaCl} + 1/2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$; Smp. 152°, Ausb. 53%
- (19): Als Hydrolyseprodukt von 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-cyclodisilazan; Smp. 169°
- (29): Aus der Reaktion von 1,3-Dimethylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2-dimethyl-2-sila-cyclohexan mit Natrium-trimethylsilanolat (1:2) in Hexan; Sdp. 84°/0,005 Torr, $n_D^{20} = 1,4395$, Ausb. 74%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XVIII. Mitt.: W. FINK, *Helv.* 52, 1833 (1969).
- [2] W. FINK, *Helv.* 50, 1144 (1967); 51, 954 (1968).
- [3] E. S. BLAKE, W. C. HAMMANN, J. W. EDWARDS, T. E. REICHARD & M. R. ORT, *J. chem. Engng. Data* 6, 87 (1961).
- [4] S. J. GROSZOS & J. A. HALL, U.S. Pat. 2,885,370 (1959) [*Chem. Abstr.* 53, (1959) 16585]; R. E. BURKS, R. E. LACEY & T. W. RAY, *J. appl. Polymer Sci.*, 9, 2811 (1965).
- [5] I. B. JOHNS, MONSANTO COMPANY, private Mitt.
- [6] B. M. FABUSS, MONSANTO COMPANY, private Mitt.
- [7] W. FINK, *Helv.* 49, 1408 (1966).
- [8] W. FINK, *Chem. Ber.* 99, 2267 (1966).
- [9] W. FINK, *Helv.* 50, 1131 (1967).
- [10] W. FINK, *Helv.* 47, 498 (1964).
- [11] *Belg. Pat.* 645148 (1964), MONSANTO COMPANY, Erf. W. FINK.
- [12] W. FINK, *Helv.* 51, 1011 (1968).
- [13] W. FINK, *Helv.* 51, 1743 (1968).
- [14] M. F. SHOSTAKOVSKIJ & K. I. KONDRAT'EV, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Otdel. Khim. Nauk.* 1956, 811 [*Chem. Abstr.* 51, 3486 (1957)].
- [15] V. S. CHUGUNOV, *Zhur. Obshschej Khim.* 24, 868 (1954) [*Chem. Abstr.* 49, 8163 (1955)].
- [16] J. GOUBEAU & J. JIMENEZ-BARBERA, *Z. anorg. allg. Chem.* 303, 217 (1960).
- [17] U. WANNAGAT & H. NIEDERPRÜM, *Z. anorg. allg. Chem.* 308, 337 (1961).
- [18] E. LARSSON & L. BJELLERUP, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 995 (1953).
- [19] K. HIZAWA & E. NOJIMOTO, *Kogyo Kagaku Zasshi* 59, 1445 (1956) [*Chem. Abstr.* 53, 4176 (1959)].
- [20] C. A. BURKHARD, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 2173 (1945).

188. Séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions

I. Technique de l'éluant tamponné

par G. Brunisholz et R. Roulet

Institut de Chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(26 VII 69)

Summary. A displacement chromatography technique is described for the separation of rare earths using the eluent ethylene-diaminetetraacetate buffered by ammonium acetate to have a determined pH in the separation columns. This method gives concentrations up to 20 g pure rare earth oxides per liter of eluate.