Monatshefte für Chemie 102, 1806—1816 (1971)
© by Springer-Verlag 1971

1.3-Dihalogendisilazane

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 94. Mitt.[1, 2]

Von

Ulrich Wannagat[3] und **Erich Bogusch**[4]

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 29. März 1971)

1.3-Dihalogendisilazanes (Chemistry of Silicon-Nitrogen Compounds, XCIV)

We obtained 1.3-dihalogenodisilazanes by reaction of cyclo- or polysilazanes with hydrogen halogenides (equ. 2, 7) or with dichlorosilanes (equ. 5, 9). They are characterized in the compounds I—IX (Table 1). A survey on their versatile reactions is given in scheme 1.

1.3-Dihalogendisilazane wurden durch Umsetzung von Cyclo- und Polysilazanen mit Halogenwasserstoffen (Rkk. 2, 7) oder mit Dichlorsilanen (Rkk. 5, 9) erhalten und in den Verbindungen I—IX charakterisiert (Tab. 1). Ihre vielseitigen Reaktionen lassen sich in Schema 1 überblicken.

1. Einführung

1,3-Dihalogendisilazane wurden erstmalig 1961 von *Kriegsmann* und *Engelhardt*[5] aus spektroskopischen Erwägungen heraus in minimalen Mengen und in sehr geringer Ausbeute hergestellt:

---

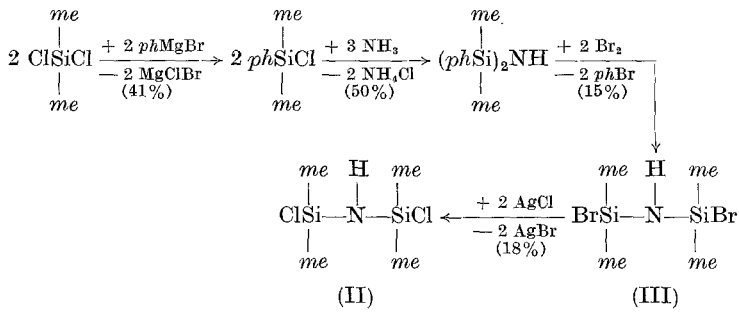
[1] 93. Mitt.: *U. Wannagat* und *L. Gerschler*, Inorg. Nuclear Chem. Letters (im Druck).

[2] Vorläufige Mitt.: *U. Wannagat*, Angew. Chem. **77**, 626 (1965); Pure appl. Chem. **13**, 262 (1966); Plenarvortrag beim 1. Internat. Symp. für Organosiliciumchemie, Prag 1965.

[3] Sonderdrucke über *U. W.*, D-33 Braunschweig (Germany), Institut für Anorg. Chemie der Techn. Univ., Pockelsstr. 4.

[4] Mit Auszügen aus der Dissertation *E. Bogusch*, Techn. Hochschule Graz, 1966.

[5] *H. Kriegsmann* und *G. Engelhardt*, Z. anorg. allgem. Chem. **310**, 100, 320 (1961).



(1)

So entstanden gemäß Reaktionsfolge (1) 1.3-Dibromtetramethyldisilazan (III) in einer Ausbeute von 3%, das 1.3-Dichlortetramethyldisilazan (II) in einer Ausbeute von 0.5%. Nach den angegebenen[5] physikalischen Daten war die als II aufgefaßte Verbindung nicht identisch mit authentischem II aus den nachfolgend angegebenen Reaktionen.

Uns interessierten 1.3-Dihalogendisilazane als vielseitige Ausgangsverbindungen für die verschiedenartigsten Synthesen in der SiN-Chemie, vor allem für die Darstellung neuer Ringsysteme. Es gelang uns in der Folge, diese Verbindungsklasse nach einer Reihe von Verfahren darzustellen.

A. Spaltung von Cyclotri- und -tetrasilazanen sowie von Polysilazanen mit Halogenwasserstoffen (Ausbeuten 40—70%)

$$-SiR_2-NH-SiR_2-NH- \xrightarrow[-NH_4X]{+3HX} X-SiR_2-NH-SiR_2-X \qquad (2)$$

B. Selbstkondensation von Dialkylchloraminosilanen (Ausbeuten 40%)

$$4\,R_2Si\begin{cases}NHR'\\Cl\end{cases} \longrightarrow [R'NH_3]Cl + \begin{cases}Cl-SiR_2-NR'-SiR_2-Cl\\ Cl-SiR_2-NR'-SiR_2-NHR'\end{cases} \qquad (3)$$

C. Einwirkung von Addukten des Siliciumtetrafluorids auf Cyclosilazane

$$-SiR_2-NH-SiR_2-NH- \xrightarrow{+F_4Si(NH_3)_2} F-SiR_2-NH-SiR_2-F + 1/x\,[F_2SiNH]_x + 2\,NH_3 \qquad (4)$$

D. Äquilibrierung von Cyclotri- und -tetrasilazanen sowie von Polysilazanen mit Dichlordiorganylsilanen (Ausbeute > 70%)

$$-SiR_2-NH- + R_2'SiCl_2 \rightarrow Cl-SiR_2-NH-SiR_2'-Cl \qquad (5)$$

Verfahren (B)[6] und (C)[7] sind bereits in anderem Zusammenhang abgehandelt worden. Über die wesentlich wichtigeren Verfahren (A) und (D) orientiert das folgende Kapitel.

[6] *U. Wannagat* und *G. Schreiner*, Mh. Chem. **96**, 1895 (1965).

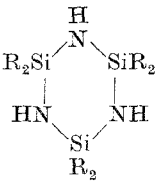
[7] *U. Wannagat, F. Höfler* und *H. Bürger*, Mh. Chem. **99**, 1186 (1968).

2. Darstellung von 1.3-Dihalogendisilazanen durch Umsetzung von Cyclosilazanen mit Halogenwasserstoff oder mit Dichlordiorganylsilanen

Cyclosilazane wie auch die als Nebenprodukte bei der Cyclosilazandarstellung anfallenden Polysilazane ließen sich in ätherischer oder auch in petrolätherischer Lösung durch HF, HCl oder HBr zu 1.3-Dihalogendisilazanen spalten (Methode A, Rk. 2). HJ bildete mit den Ausgangsmaterialien jedoch nur N.N′-Bis(jodsilyl)-cyclodisilazane[8]:

$$2\,\text{—}SiR_2\text{—}NH\text{—}SiR_2\text{—}NH\text{—} \xrightarrow[-\,2\,NH_4J]{+\,4\,HJ} JSiR_2\text{—}N(SiR_2)_2N\text{—}SiR_2J \qquad (6)$$

Die Spaltung des Sechsringsystems ließ sich nicht leicht im gewünschten Sinne der Rk. (2) steuern. So bildeten sich als Nebenprodukte längere Ketten — wie z. B. 1.5-Dihalogentrisildiazane — oder auch die Grundglieder R_2SiX_2

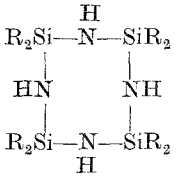


$$\xrightarrow[-\,3\,NH_4X]{+\,9\,HX} 3\,R_2SiX_2 \qquad (7a)$$

$$\xrightarrow[-\,2\,NH_4X]{+\,6\,HX} XSiR_2\text{—}NH\text{—}SiR_2X + R_2SiX_2 \qquad (7b)$$

$$\xrightarrow[-\,NH_4X]{+\,3\,HX} XSiR_2\text{—}NH\text{—}SiR_2\text{—}NH\text{—}SiR_2X \qquad (7c)$$

Günstiger schienen die Voraussetzungen bei den Cyclotetrasilazanen:

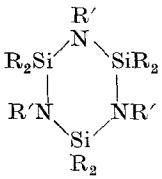


$$\xrightarrow[-\,2NH_4X]{+\,6\,HX} 2\,XSiR_2\text{—}NH\text{—}SiR_2X \qquad (8)$$

da hier bei gleichen molaren Ansätzen doppelte Mengen an 1.3-Dihalogendisilazanen zu erwarten waren (vgl. Rkk. 7 b und 8). So wurden fast alle HX-Spaltungen von uns an Cyclotetrasilazanen durchgeführt.

Noch wesentlich günstigere Voraussetzungen für die Bildung von 1.3-Dichlordisilazanen gaben jedoch Umsetzungen (Äquilibrierungen) der Cyclosilazane mit Dichlordiorganylsilanen. Hier waren, von Cyclotrisilazan z. B. ausgehend, pro Ringmolekül bis zu dreifach höhere Mengen an Dihalogendisilazanen zu erwarten (vgl. Rkk. 7 b und 9 c). Tatsächlich bildeten sich hiernach diese Verbindungen in hoher Ausbeute. Dabei störten auch keine im Überschuß angewandten R_2SiCl_2-Mengen wie bei der HX-Spaltung. Tragen die N-Atome jedoch Alkylgruppen, so werden bei Reaktionsansätzen gemäß (9 c) die primär über Rk. (9 b)

[8] *U. Wannagat, E. Bogusch* und *P. Geymayer*, Mh. Chem. **102**, 1825 (1971).



$$\xrightarrow{+\,3\,R_2SiCl_2} 3\,ClSiR_2{-}NR'{-}SiR_2Cl \qquad (9c)$$

$$\xrightarrow{+\,2\,R_2SiCl_2} ClSiR_2{-}NR'{-}SiR_2Cl + ClSiR_2{-}NR'{-}SiR_2{-}NR'{-}SiR_2Cl \qquad (9b)$$

$$\xrightarrow{+\,R_2SiCl_2} ClSiR_2{-}(NR'{-}SiR_2)_3{-}Cl \longrightarrow \text{Folgerkk.} \qquad (9a)$$

entstehenden 1.5-Dihalogentrisildiazane nur erschwert mit dem dritten R_2SiCl_2 zu den 1.3-Dichlordisilazanen abgebaut. Läßt man die R_2SiCl_2 überhaupt im Unterschuß, so bilden sich im Falle von Cyclosilazanen mit NH-Gruppen nicht Rkk. nach (9 a) oder (9 b) aus, sondern in hohen Ausbeuten N.N'-Bis(chlorsilyl)-cyclodisilazane (Rk. 10). Hierüber wird ausführlich in einer der folgenden Mitteilungen berichtet[8].

$$(-R_2Si{-}NH-)_3 + 2\,R_2SiCl_2 \rightarrow ClSiR_2{-}N(SiR_2)_2N{-}SiR_2Cl + \{R_2SiCl_2 + NH_3\} \qquad (10)$$

Mit Hilfe der Dichlorsilanspaltung gelingt es, auch weitgehend variierte Dichlordisilazane aufzubauen, so etwa gemäß Rk. (11):

$$(-me_2Si{-}Net-)_3 + 3\,ph_2SiCl_2 \rightarrow 3\,Cl{-}Sime_2{-}Net{-}Siph_2{-}Cl \qquad (11)$$

Auf diesen beiden Wegen (A) und (D) wurden die 1.3-Dihalogendisilazane I—IX dargestellt. Einzelheiten sind Tab. 1 und dem Experimentellen Teil zu entnehmen. Methode (D) wurde unabhängig und gleichzeitig[2] auch in den Arbeitskreisen um *Rochow*[9] und um *Silbiger*[10] erkannt.

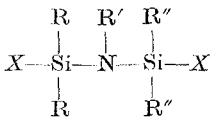
3. Eigenschaften und Struktur

Die so dargestellten 1.3-Dihalogendisilazane I—IX sind mit ihren charakteristischen physikalischen Daten in Tab. 1 zusammengestellt. Bis auf V bilden sie wasserklare, aber recht hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten. An der Luft beginnen sie sofort zu rauchen und sich zu trüben, und durch Zugabe von Wasser oder Alkohol werden sie mit zischendem Geräusch zersetzt. Die Hydrolyseempfindlichkeit steigt von I nach III an. V ist dagegen relativ unempfindlich. Auch nimmt die Hydrolyseempfindlichkeit bei Substituierung der NH-Gruppe etwas ab. Die Verbindungen besitzen einen für diese Substanzklasse charakteristischen Geruch.

Die Struktur von I—IX ließ sich eindeutig durch Elementaranalysen (Tab. 2) und die Molrefraktionen nach *Lorentz—Lorenz* (MR_L) und nach *Eisenlohr* (MR_E) festlegen. Für sie sprachen ferner die IR-Spektren, die in anderem Zusammenhang und an anderer Stelle bereits abgehandelt

[9] *P. Geymayer* und *E. G. Rochow*, Angew. Chem. **77**, 618 (1965).
[10] *J. Silbiger* und *J. Fuchs*, Inorg. Chem. **4**, 1371 (1965).
[11] *U. Wannagat, E. Bogusch* und *P. Geymayer*, Mh. Chem. **95**, 801 (1964).

Tabelle 1. Physikalische Daten der 1.3-Dihalogendisilazane I—IX



Lfd. Nr.	X	R	R′	R″	X	Schmp., °C	Sdp., °C	Sdp., Torr	n_D^{20}	D_4^{20}	MR_L ber.	MR_L gef.	MR_E ber.	MR_E gef.	Ausb. Meth.	Ausb. %	Ausb. n [c]
I [a]	F	*me*	H	*me*	F		118	735	1.3769	0.9725	40.35	40.20	233.7	233.3	A	22	3
							70—71	12							A	69	4
II	Cl	*me*	H	*me*	Cl		65—66	11 [b]	1.4420	1.0624	50.67	50.39	293.6	291.7		38	x
							61	10							D	75	3
							111	760 [c]								63	x
							140	760									
III	Br	*me*	H	*me*	Br	+7	49	0.1	1.4866	1.4887	57.07	56.22			A	42	4
							64	2.5 [c]									
IV	Cl	*me*	H	*ph*	Cl		141	0.2	1.5596	1.1704	90.54	90.12			D	43	4
V	Cl	*ph*	H	*ph*	Cl	115—116									A	86	3
															D	21	3
VI	Cl	*me*	*me*	*me*	Cl		68—70	12	1.4511	1.0526	55.42	55.31	312.8	313.8	D [f]	49	3
															D [g]	100	3
VII	Cl	*me*	*et*	*me*	Cl		72—74	9	1.4497	1.0251	59.91	60.11	334.7	333.4	D	91	3
VIII [d]	Cl	*me*	*bu*	*me*	Cl		40—42	0.01	1.4540	1.0177	69.35	69.72	374.6	375.6	B	53	
IX	Cl	*me*	*et*	*ph*	Cl		134	0.1	1.5562	1.1382	100.3	100.2			D	35	3

me = Methyl, *et* = Äthyl, *bu* = Butyl, *ph* = Phenyl.

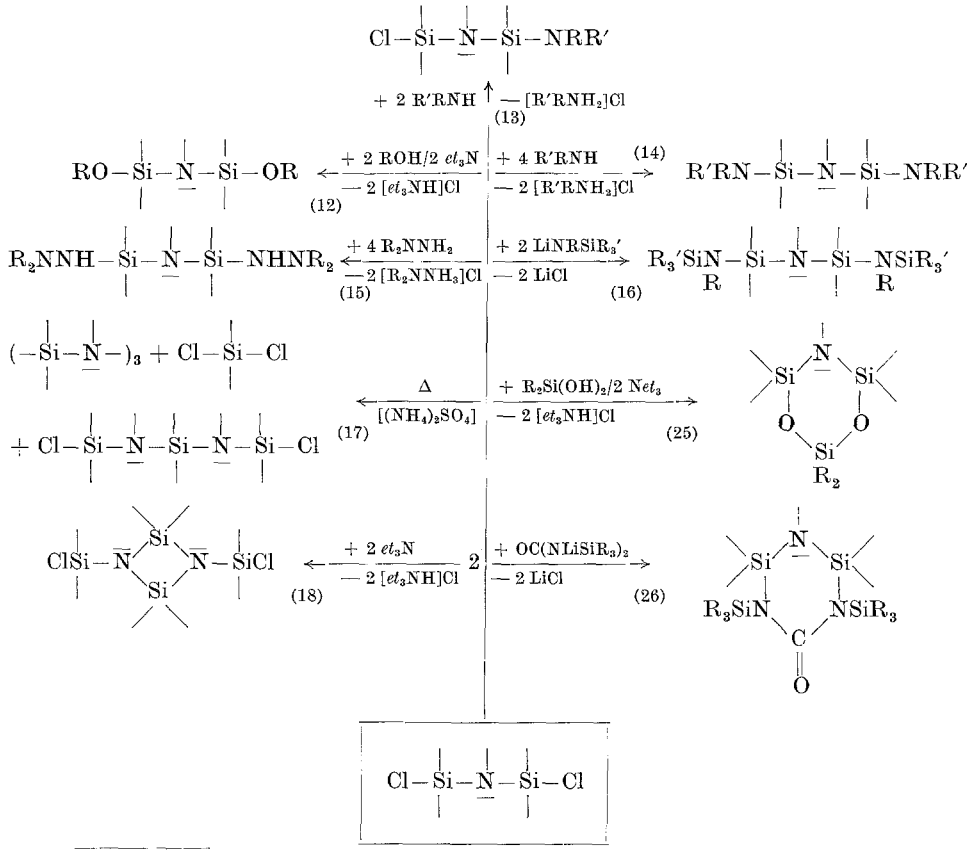
[a] Siehe [7]. [b] Siehe [11]. [c] Siehe [5]. [d] Siehe [6]. [e] Ausgehend von $(R_2Si—NR')_n$. [f] Entsprechend Rk. (9b). [g] Entsprechend Rk. (9a)

sind[5, 6, 7, 12]. Von einigen häufiger verwandten Dihalogendisilazanen wurden auch ^{1}H-NMR-Spektren angefertigt, so von I [$Si(CH_3)_2$ τ 9.83 Dublett], von II [$Si(CH_3)_2$ τ 9.53], von VI [$Si(CH_3)_2$ τ 9.49, NCH_3 7.36; Intensitätsverhältnis 4 : 1] und von VII [$Si(CH_3)_2$ τ 9.50, $NCCH_3$ 8.93 T und NCH_2C 6.98 Q ppm; Intensitätsverhältnis 12 : 3 : 2; II und VI in Cyclohexan, VII in Benzol].

4. Reaktionen der 1.3-Dichlordisilazane

1.3-Dichlordisilazane sind außerordentlich vielseitig für chemische Reaktionen einsetzbar. Im allgemeinen reagieren die 1.3-Dichlordisilazane mit NR-Gruppen übersichtlicher als die mit NH-Gruppen. So wurden die meisten Umsetzungen mit 1.3-Dichlor-pentamethyldisilazan (VI) durchgeführt. Einen Überblick gibt Schema 1.

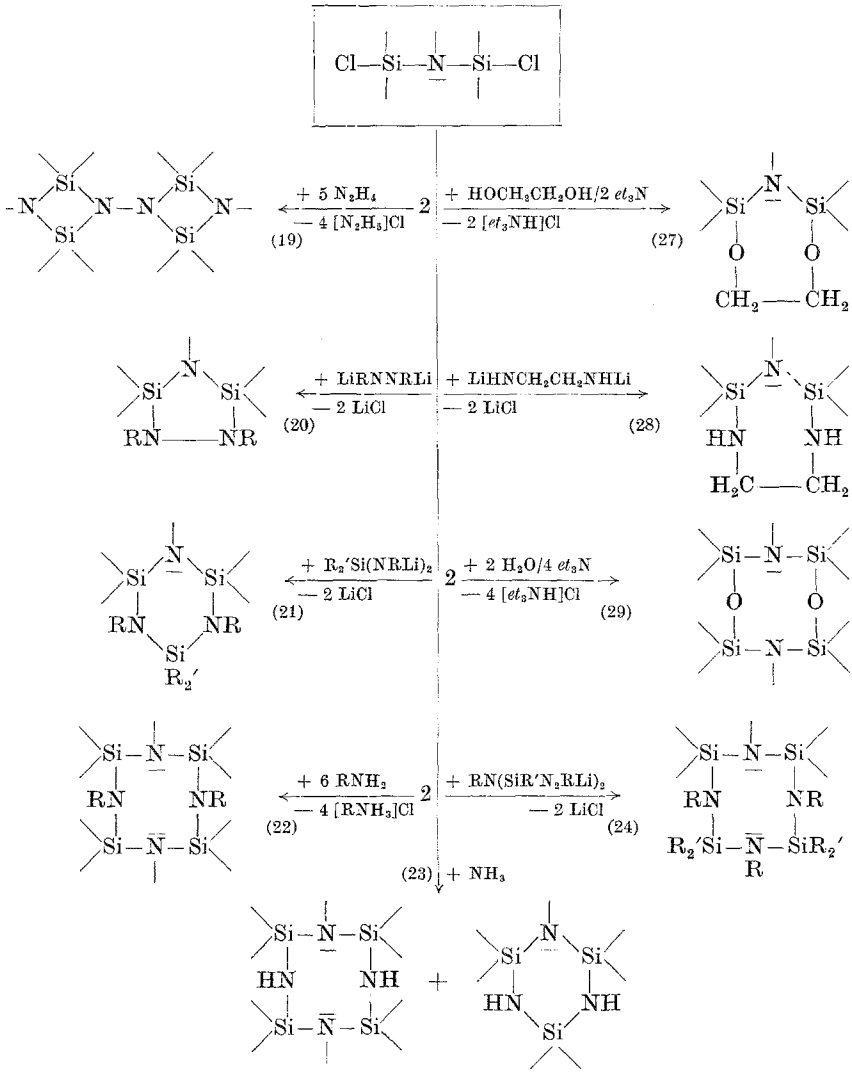
Schema 1. Reaktionen der 1.3-Dichlordisilazane



[12] *H. Bürger*, Mh. Chem. **97**, 869 (1966).

(Fortsetzung Seite 1812)

Fortsetzung (Schema 1)



Wir konnten die 1.3-Dichlordisilazane im einzelnen umsetzen: mit Alkoholen oder Phenolen nach Rk. (12) zu 1.3-Bis(organyloxy)-disilazanen[13], mit primären oder auch sekundären Aminen nach Rk. (13) zu 1-Chlor-3-(di)alkylamino-[14, 15] und nach Rk. (14) zu 1.3-Bis[(di)-alkyl-

[13] *U. Wannagat, P. Geymayer* und *E. Bogusch,* Mh. Chem. **96**, 585 (1965).

[14] *U. Wannagat, E. Bogusch, P. Geymayer* und *F. Rabet,* Mh. Chem. **102**, 1844 (1971).

[15] *U. Wannagat* und *D. Labuhn,* Veröffentlichung in Vorbereitung.

amino]disilazanen[16], mit Organylhydrazinen nach Rk. (15) zu 1.3-Bis-(organylhydrazino)disilazanen[14] und mit metallierten Silylalkylaminen nach Rk. (16) zu Tetrasiltriazanen[17]. In Gegenwart katalytischer Mengen von Ammoniumsulfat äquilibrierte sich 1.3-Dichlorpentamethyldisilazan beim Erhitzen nach Rk. (17) zu einem stöchiometrisch ausgewogenen Gemisch von Cyclotrisilazan, Dichlorsilan und 1.5-Dichlortrisildiazan[17].

Zahlreich waren die Ringschlußreaktionen. So bildeten sich beim Erhitzen mit Triäthylamin (im Falle des 1.3-Dichlortetramethyldisilazans) nach Rk. (18) N.N'-Bis(chlorsilyl)-cyclodisilazan[8], mit Hydrazin nach Rk. (19) ein Di-cyclodisilazanyl-(N,N')-Ringsystem[18], mit metalliertem 1.2-Diorganylhydrazin nach Rk. (20) dagegen fünfgliedriges 1.3-Disila-2.4.5-triaza-cyclopentan[19]. Die Kombination mit dem dreigliedrigen Baustein der metallierten Bis(alkylamino)diorganylsilane führte nach Rk. (21) zu Cyclotrisilazanen mit vielfachen Variationsmöglichkeiten der Substitution in Position 1—6[15]. Bei der Reaktion mit Methylamin bilden sich 4.8-disubstituierte Cyclotetrasilazane (Rk. 22)[20, 21], mit Ammoniak dagegen im Falle des 1.3-Dichlortetramethyldisilazans überraschenderweise nur Gemische von Oktamethylcyclotetrasilazan und Hexamethylcyclotrisilazan (Rk. 23)[22]. Cyclotetrasilazane mit Substituenten in Position 4, 6, 8 aus dem Reaktionspartner erhält man bei der Umsetzung mit metallierten 1.3-Bis(methylamino)-disilazanen (Rk. 24)[20, 23].

Es ließen sich mit 1.3-Dichlordisilazanen auch zahlreiche Ringsysteme aufbauen, die neben Si und N noch O und/oder C als Ringglieder enthielten, so mit Silandiolen nach Rk. (25) Cyclotrisildioxazane[14], mit metallierten N.N'-Bis(trialkylsilyl)harnstoffen nach Rk. (26) 5-Oxo-1.3-disila-2.4.6-triaza-cyclohexane[14], mit Äthandiol nach Rk. (27) 1.3-Disila-2-aza-4.7-dioxa-cycloheptane[13], mit Äthylendiamin nach Rk. (28) 1.3-Disila-2.4.7-triaza-cycloheptane[14] und schließlich mit Wasser nach Rk. (29) Cyclotetrasildioxdiazane[13].

---

[16] *U. Wannagat* und *R. Braun*, Mh. Chem. **100**, 1910 (1969).

[17] *L. Gerschler* und *U. Wannagat*, J. organomet. Chem. **29**, 217 (1971).

[18] *U. Wannagat* und *E. Bogusch*, Inorg. Nuclear Chem. Letters **1**, 13 (1965).

[19] *U. Wannagat, E. Bogusch* und *F. Rabet*, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck; 109. Mitt. über SiN-Verb.)

[20] *U. Wannagat, R. Braun, L. Gerschler* und *H. J. Wismar*, J. organomet. Chem. **26**, 321 (1971).

[21] *U. Wannagat, R. Braun* und *L. Gerschler*, Z. anorg. allgem. Chem. **381**, 168 (1971).

[22] *U. Wannagat, L. Gerschler* und *H. J. Wismar*, Mh. Chem. **102**, 1834 (1971).

[23] *U. Wannagat, F. Rabet* und *H. J. Wismar*, Mh. Chem. **102**, 1429 (1971).

Die Beschreibung dieser Reaktionsprodukte erfolgte bereits in anderem Zusammenhang und an anderer Stelle im Falle von[13, 16, 17, 18, 20, 21], sie findet sich im Anschluß an diese Arbeit im Falle von[8, 14, 22] und wird schließlich zur Veröffentlichung vorbereitet im Falle von [15, 19, 23].

Die Vielseitigkeit der 1,3-Dihalogendisilazane für chemische Synthesen scheint damit aber noch lange nicht ausgeschöpft zu sein.

Unser Dank gilt den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen, sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

1,3-Dichlortetramethyldisilazan (II)

Methode *A*: Zu 176 g (0.6 Mol) Oktamethylcyclotetrasilazan in 300 ml Äther tropfen innerhalb 30 Min. bei — 60° 565 ml (3.6 Mol) einer 6.4*n*-äther. HCl, wobei starke Erwärmung auftritt. Nach 20stdg. Rühren bei 20°, Filtrieren des NH_4Cl unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, Nachwaschen mit Äther und Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt der hellbraune, flüssige Rückstand nach zweimaliger Destillation über eine Widmer-Kolonne im Wasserstrahlvakuum 166 g (69%) II.

Tabelle 2. Analysendaten der 1,3-Dihalogendisilazane I—IX

Lfd. Nr.	Summenformel	ber. Mol- gef. gew.	%C	%H	%N	%Si		%Hlg
I	$C_4H_{13}F_2NSi_2$	169.33	28.37	7.74	8.27	33.18	F	22.44
		164	28.86	7.71	8.25	30.70		—
II	$C_4H_{13}Cl_2NSi_2$	202.25	23.76	6.48	6.93	27.77	Cl	35.06
		199	23.40	6.37	6.72	27.81		35.46
III	$C_4H_{13}Br_2NSi_2$	291.21	16.50	4.50	4.82	19.30	Br	54.88
		280	16.40	4.36	4.76	19.18		54.55
IV	$C_{14}H_{17}Cl_2NSi_2$	326.39	51.52	5.25	4.29	17.21	Cl	21.73
		319	51.51	5.20	4.17	17.55		22.08
V	$C_{24}H_{21}Cl_2NSi_2$	450.50	63.98	4.70	3.11	12.47	Cl	15.74
		442	63.70	4.70	3.10	12.38		15.90
VI	$C_5H_{15}Cl_2NSi_2$	216.26	27.77	7.00	6.47	25.98	Cl	32.78
		207	28.16	6.91	6.38	25.92		31.88
VII	$C_6H_{17}Cl_2NSi_2$	230.29	31.28	7.44	6.08	24.39	Cl	30.78
		221	31.28	7.40	6.13	24.99		30.61
VIII	$C_8H_{21}Cl_2NSi_2$	258.33	37.30	8.19	5.42	21.74	Cl	27.45
		242	37.90	8.19	5.32	21.50		27.31
IX	$C_{16}H_{21}Cl_2NSi_2$	354.45	54.21	5.97	3.96	15.86	Cl	20.00
		333	53.85	5.99	3.78	15.92		19.62

Setzt man den bei Cyclosilazansynthesen nach *Brewer* und *Haber*[24] anfallenden Rückstand von Polydimethylsilazanen, $[—Si\mathit{me}_2—NH—]_x$, in gleicher Stöchiometrie und in gleicher Ausführung wie $[—Si\mathit{me}_2—NH—]_4$ um, so erhält man aus 176 g Ausgangsmaterial 91 g (38%) II.

Methode *D*: 66 g (0.3 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan und 117 g (0.9 Mol) Dimethyldichlorsilan sieden 30 Stdn. unter Rückfluß. Anschließende fraktionierte Destillation des Rohprodukts über eine Widmer-Kolonne führt zu 132 g (75%) II.

Analog ergaben 117 g $[—Si\mathit{me}_2—NH—]_x$ mit 208 g (1.6 Mol) Dimethyldichlorsilan 205 g (63%) II.

1.3-Dibrom-tetramethyldisilazan (III)

Methode *A*: Zu einer Lösung von 68.5 g (0.23 Mol) Oktamethylcyclotetrasilazan in 700 ml *PÄ* (40/60°) strömen bei — 70° unter starkem Rühren innerhalb 10 Stdn. 113 g (1.4 Mol) vorkondensiertes HBr. Nach weiterem 12stdg. Rühren bei 20°, Filtrieren des NH_4Br, Nachwaschen, Abdestillieren des Lösungsmittels und frakt. Destillation im Ölpumpenvakuum über eine Silberspiegelkolonne fallen 56 g (42%) III an.

1.3-Dichlor-1.1-dimethyl-3.3-diphenyldisilazan (IV)

Methode *D*: 29.3 g (0.1 Mol) Oktamethylcyclotetrasilazan und 101.2 g (0.4 Mol) Diphenyldichlorsilan wurden 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der anschließenden frakt. Destillation über eine kurze Vigreuxkolonne ließen sich bei 141°/0.15 Torr 57 g (43%) IV auffangen. Daneben hatten sich je 20% II und V gebildet. Auch bei einer weiteren Destillation zeigte IV Umlagerungstendenzen in II und V gemäß Rk. (30):

$$2\ Cl—Si\mathit{me}_2—NH—Si\mathit{ph}_2—Cl\ (IV) \rightarrow \begin{array}{l} Cl—Si\mathit{me}_2—NH—Si\mathit{me}_2—Cl\ (II) \\ +\ Cl—Si\mathit{ph}_2—NH—Si\mathit{ph}_2Cl\ (V) \end{array} \quad (30)$$

1.3-Dichlor-tetraphenyldisilazan (V)

Methode *A*: Zu einer Lösung von 59.2 g (0.1 Mol) Hexaphenylcyclotrisilazan in 200 ml heißem Benzol tropften unter starkem Rühren innerhalb 30 Min. 90 ml 5*n*-HCl/Äther (0.45 Mol). 12stdg. Weiterrühren bei 20°, Filtration des NH_4Cl (10 g), Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation des festen Rückstandes aus *PÄ* ergab 58 g (86%) V.

Methode *D*: Erhitzt man 43 g (0.073 Mol) Hexaphenylcyclotrisilazan mit 55.4 g Diphenyldichlorsilan bis zum Rückfluß, so bilden sich 21 g (21%) V. 40 g des Diphenyldichlorsilans werden dabei jedoch zurückgewonnen, und die Hauptmenge des Hexaphenylcyclotrisilazans (30 g) hat sich zu einer schwarzen, zähen Masse umgewandelt.

1.3-Dichlor-pentamethyl-disilazan (VI)

Methode *D*: 77 g (0.295 Mol) Nonamethylcyclotrisilazan werden mit 116 g (0.9 Mol) Dimethyldichlorsilan 96 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die anschließende frakt. Destillation liefert 46 g (0.36 Mol) nichtumgesetztes me_2SiCl_2, 30 g (0.115 Mol) nichtumgesetztes $(\mathit{me}_2SiN\mathit{me})_3$ sowie 116 g (0.54Mol) VI. Die Ausb. an VI, bez. auf umgesetztes $(\mathit{me}_2SiN\mathit{me})_3$, beträgt 100%.

---

[24] *S. D. Brewer* und *C. P. Haber*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3888 (1948).

1.3-Dichlor-2-äthyl-tetramethyl-disilazan (VII)

Methode *D*: Analog zur Darstellung von VI ergaben 170 g (0.56 Mol) N-Triäthyl-Si-hexamethyl-cyclotrisilazan mit 290 g (2.25 Mol) Dimethyldichlorsilan neben 100 g nichtumgesetztem Sechsring 145 g (0.63 Mol; 91%, bez. auf umgesetztes $(me_2SiNet)_3$] VII.

1.3-Dichlor-1.1-dimethyl-2-äthyl-3.3-diphenyl-disilazan (IX)

Methode *D*: 45.5 g (0.15 Mol) N-Triäthyl-Si-hexamethyl-cyclotrisilazan und 114 g (0.45 Mol) Diphenyldichlorsilan wurden 72 Stdn. zum Rückfluß erhitzt und anschließend 2mal über eine asbestgeschützte Vigreuxkolonne im Vak. destilliert. Dabei fielen bei 134°/0.1 Torr 55 g (35%) IX an. In der leicht gelblich gefärbten, etwas viskosen Flüssigkeit sind die 3-Cl-Atome wesentlich reaktionsträger als die in 1-Position.