

Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. XCI<sup>1)</sup>

## Dekamethylcyclotetrasilazan

VON U. WANNAGAT, R. BRAUN UND L. GERSCHLER<sup>2)</sup>

**Inhaltsübersicht.** Dekamethylcyclotetrasilazan (I) läßt sich aus 1,3-Dichlorpentamethylidisilazan (II), 1,3-Dichlorotetramethylidisilazan (III) wie auch aus 1,3-Bis(methylamino)-tetramethylidisilazan (IV) gemäß Schema 1, Rkk. (1) bis (3), nicht jedoch durch die in der Literatur<sup>5)</sup> beschriebene thermische Umlagerung von Bis(methylaminodimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazan (V) (vgl. Rk. 4) darstellen. Hierbei entsteht ausschließlich, — in den Rkk. (2) und (3) nur auf Nebenwegen —, ein Gemisch von N-Methylcyclotrisilazanen (Schema 2, VI–IX).

**Abstract.** Decamethylcyclotetrasilazane (I) was prepared starting with 1,3-dichloropentamethylidisilazane (II), 1,3-dichlorotetramethylidisilazane (III) and 1,3-bis(methylamino)tetramethylidisilazane (IV), respectively, according to scheme 1, equ. (1), (2) and (3) in the text. (I) does not form, as given in the literature (equ. 4)<sup>5)</sup>, by thermal transformation of bis(methylaminodimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazane (V); in this case exclusively — in equ. (2) and (3) only in side steps — the reaction products are a mixture of N-methylcyclotrisilazanes (scheme 2, VI–IX).

---

### 1. Überblick

Dekamethylcyclotetrasilazan in seiner symmetrischen Form (I) wurde erstmalig von WANNAGAT und SCHREINER<sup>3)</sup> über Rk. (1) dargestellt (siehe Schema 1). SILBIGER et al.<sup>4)</sup> beschritten zu seiner Darstellung Rk. (2) und bestätigten die zuvor über (I) gemachten, in beiden Fällen nur kurzen Angaben.

---

<sup>1)</sup> 90. Mitt.: U. WANNAGAT, M. SCHULZE u. H. BÜRGER, Z. anorg. allg. Chem. **375**, 157 (1970).

<sup>2)</sup> Mit Auszügen aus den Dissertationen R. BRAUN und L. GERSCHLER, Techn. Univ. Braunschweig 1969 bzw. 1971.

<sup>3)</sup> U. WANNAGAT u. G. SCHREINER. Mh. Chem. **96**, 1895 (1965).

<sup>4)</sup> J. SILBIGER, J. FUCHS u. N. GESUNDHEIT, Inorg. Chem. [Washington] **6**, 399 (1967).

<sup>5)</sup> L. W. BREED, W. L. BUDDE u. R. L. ELLIOTT, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **6**, 676 (1966); L. W. BREED, R. L. ELLIOTT u. J. C. WILEY JR., J. organometallic Chem. [Amsterdam] **24**, 315 (1970).

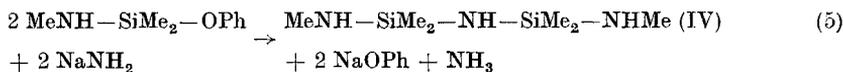


Darauf erhitzt man etwa 1 Std. unter Rückfluß, filtriert das ausgefallene  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (29 g; ber. 31,7 g) ab und destilliert das Lösungsmittel fort. Schon beim Einengen kristallisiert (I) aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus PÄ. liegen 38,5 g (40%) vor. Es verbleibt eine Flüssigkeit, deren Destillation ein Gemisch uneinheitlich siedender und nicht trennbarer Produkte sowie einen öligen, nicht destillierbaren und nicht kristallisierenden Rückstand ergibt.

Reaktion (2):

a) Man leitet wie bei<sup>4)</sup> in eine Lösung von 61,0 g (0,30 Mol) 1,3-Dichlortetramethyldisilazan (III) in 750 ml Diäthyläther unter ständigem Erhitzen zum Rückfluß und unter starkem Rühren (etwa 3 Stdn.) Methylamin bis zur Sättigung ein. Dabei fällt sofort Methylammoniumchlorid aus. Nach weiterem 4stdg. Rückflußerhitzen wird vom Niederschlag filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die Ausbeute an (I) ist noch geringer als bei Rk. (1); man erhält 13,3 g (28%) an umkristallisiertem Material. Der flüssige Rückstand verhält sich wie ein Gemisch der Methylcyclotrisilazane (vgl. Kap. 5, Schema 2, VI–IX).

b) Leitet man dagegen das Methylamin in eine Lösung von 50,3 g (0,25 Mol) III in 500 ml PÄ. unter Eiskühlung in raschem Strom (etwa 45 Min) bis zur basischen Reaktion, kocht dann 1 Std. unter Rückfluß, filtriert vom quantitativ ausgefallenen Methylammoniumchlorid (0,5 Mol) und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab, so kristallisieren 7,1 g (17%) I aus. Daneben fallen aber 34,0 g (72%) des 1,3-Bis(methylamino)-tetramethyldisilazans (IV) an, Sdp.<sub>12</sub> 70–71°, Sdp.<sub>0,05</sub> 38–40°, das zuvor nur gemäß Rk. (5)



dargestellt werden konnte<sup>6)</sup>.

Reaktion (3):

Erhitzt man 44,4 g (0,23 Mol) IV in 100 ml Benzol mit etwa 1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  6 Stdn. unter Rückfluß, so läßt sich in einer Kühlfalle bei  $-78^\circ$  eine etwa äquimolare Menge entwichenen Methylamins auffangen. Destilliert man das Lösungsmittel ab, so verbleiben 18,7 g (51%) an kristallinem (I) neben einer destillierbaren Flüssigkeit (Sdp.<sub>12</sub> 80–90°), die sich ähnlich Rk. (2a) wie ein Gemisch von Methylcyclotrisilazanen verhält (vgl. Schema 2, S. 174).

### 3. Physikalische Daten und Strukturbeweise für Dekamethylcyclotetrasilazan

Aus den Reaktionen (1) bis (3) gewonnenes Dekamethylcyclotetrasilazan (I) kristallisiert in langen Nadeln. Der Schmelzpunkt  $96^\circ$  (aus PÄ.,  $94^\circ$  nach Destillation) wie auch der Siedepunkt  $121-122^\circ/10$  Torr liegen sehr ähnlich wie beim Oktamethylcyclotetrasilazan ( $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NH}-$ )<sub>4</sub> ( $97^\circ$  bzw.  $115^\circ/11$  Torr); dagegen schmilzt das Dodekamethylcyclotetrasilazan ( $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NMe}-$ )<sub>4</sub> erst bei  $259^\circ$  und ist im Wasserstrahlvakuum infolge starker Sublimation nicht zur Destillation zu bringen<sup>7)</sup>.

<sup>6)</sup> U. WANNAGAT u. G. SCHREINER, Mh. Chem. **96**, 1916 (1965).

<sup>7)</sup> U. WANNAGAT, R. BRAUN, L. GERSCHLER u. H. J. WISMAR, J. organometallic Chem. [Amsterdam] (im Druck).

Die Elementaranalyse einschließlich Molekulargewichtsbestimmung von (I) wurde bereits früher mitgeteilt<sup>3)</sup>.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum finden sich 2 ausgeprägte Signale im Intensitätsverhältnis 4:1, und zwar bei  $\tau$  9,95 (SiCH<sub>3</sub>) und 7,66 (NCH<sub>3</sub>) in CCl<sub>4</sub> oder HCl<sub>3</sub> mit TMS als innerem Standard, dagegen bei 9,83 und 7,53 in CCl<sub>4</sub> mit Benzol als innerem Standard und bei 9,77 und 7,55 ppm in Benzol als Lösungsmittel und innerem Standard. Selbst bei höchster Spreizung zeigen sie nur Gauß-Form mit einer Halbwertsbreite von 1–1,5 Hz.

Das in Tab. 1 niedergelegte IR-Spektrum ist ebenfalls mit der Struktur (I) in Einklang.

Tabelle 1

Lage (in cm<sup>-1</sup>) und Zuordnung der IR-Banden von Dekamethylcyclotetrasilazan (I)

$\nu + \delta$ Ring	{ 348 vs	$\epsilon_s$ Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	813 vs	} $\delta_{as}$ SiCH <sub>3</sub> $\delta_s$ NCH <sub>3</sub>	1413 m
$\delta$ CNSi	{ 368 vs 399 mSh	$\epsilon_{as}$ Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	{ 860 s 880 s		
$\nu_s$ Ring	{ 533 vw 604 w	$\gamma_{as}$ Si <sub>2</sub> NMe $\nu_{as}$ Si <sub>2</sub> N	912 vs 947 vs	} $\delta_{as}$ CH <sub>3</sub> { SiCH <sub>3</sub> NCH <sub>3</sub> NCH <sub>3</sub>	1440 m 2830 s
$\nu_s$ SiC <sub>1</sub>	{ 653 w 679 m	$\nu$ CN $\delta$ NH	1088 vs 1179 vs		
$\nu_{as}$ SiC <sub>2</sub>	{ 766 s 795 sSh	$\delta_s$ Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1257 vs	$\nu$ NH	3400 w

#### 4. Die thermische Umwandlung des N,N'-Bis(methylamino-dimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazans (V)

BREED et al.<sup>5)</sup> teilten mit, daß 20stdg. Erhitzen von 3,2 g an geschmolzenem (V) bei 175° in Gegenwart von 1 Gew.-% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 1,2 g (38%) an Dekamethylcyclotetrasilazan führen sollte (vgl. Schema 1, Rk. 4).

Ihr Reaktionsprodukt besaß einen Siedepunkt 86–90°/12 Torr,  $n_D^{20}$  1,4479 sowie  $\tau$  (in CCl<sub>4</sub>) 9,95 (SiCH<sub>3</sub>) und 7,60 (NCH<sub>3</sub>) im Verhältnis 4:1. Einige charakteristische IR-Banden wurden angegeben (Tab. 2). Analytisch waren C, H, Si und N in Übereinstimmung mit den für (I) geforderten Werten. Eine Molekulargewichtsbestimmung lag nicht vor.

Dieses von BREED et al. als Dekamethylcyclotetrasilazan angegebene Reaktionsprodukt unterscheidet sich wesentlich von unserem über die Rkk. (1) bis (3) dargestellten Dekamethylcyclotetrasilazan (I). So ist (I) fest (Schmp. 96°), und es siedet im Wasserstrahlvakuum rund 35° höher als das Produkt nach BREED.

Wir wiederholten daher den Versuch nach BREED, wobei wir alle seine Angaben bestätigen konnten.

##### Reaktion (4):

6stdg. Rückflußerhitzen von 11 g (0,06 Mol) V in Gegenwart einer Spatelspitze (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 175° und nachfolgenden fraktionierte Destillation ergaben neben einem kurzen Vorlauf und öligen Rückständen 8 g (41%) einer Flüssigkeit vom Sdp.<sub>11</sub> 86–87° und mit  $n_D^{20}$  1,4484. Sie konnte auch durch Animpfen mit authentischem (I) vom Schmp. 96° nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

Diese Flüssigkeit enthielt dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach  $\text{SiCH}_3$ - und  $\text{NCH}_3$ -Protonen im Verhältnis 4:1, wie es für (I) zu erwarten gewesen wäre. Bei stärkerer Spreizung fanden sich jedoch jeweils 2—4 Signale im  $\text{SiCH}_3$ - wie im  $\text{NCH}_3$ -Bereich. Bei einer Trennung der Flüssigkeit über eine Drehbandkolonne in 3 Fraktionen änderten diese Signale nur ihre Intensität, kaum aber ihre Lage bei  $\tau$  9,94—9,97 und 7,54—7,57 ppm.

Das IR-Spektrum dieser Flüssigkeit war dem von authentischem (I) ähnlich, zeigte aber dennoch Abweichungen in der Lage wie auch in der (größeren) Anzahl der Banden.

Unsere Vermutungen, wonach es sich bei dem Produkt nach BREED nicht um Dekamethylcyclotetrasilazan der Struktur (I) handeln könne, wurden bestätigt, als wir nach Rkk. (1) bis (3) gewonnenes (I) denselben Bedingungen unterwarfen, die angeblich zu seiner Bildung aus (V) geführt haben sollten.

Reaktion (6):

Erhitzt man (I) auf  $175^\circ$  in Gegenwart einer katalytischen Menge an  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , so wird es schon in wenigen Stunden quantitativ zersetzt. Die flüssigen Zersetzungsprodukte sind nicht identisch mit dem Flüssigkeitsgemisch vom Siedepunkt  $86\text{—}90^\circ/12$  Torr aus der thermischen Umwandlung von (V).

(I) dürfte sich somit auch nicht intermediär über Rk. (4) gebildet haben.

## 5. Zur Bildung eines N-Methylcyclotrisilazan-Gemischs

Alle Zeichen weisen dahin, daß es sich bei dem Umwandlungsprodukt von (V) um ein Gemisch von N-Methyl-cyclotrisilazanen, vornehmlich VII und VIII, handelt (vgl. Schema 2, Tab. 2). Von diesen ist VII noch nicht in reiner Form isoliert, doch lassen sich seine physikalischen Daten interpolieren (Tab. 2). Ein solches Flüssigkeitsgemisch hatte sich auch in Konkurrenz zur Darstellung von (I) über Rk. (2a) und Rk. (3) gebildet. Seine Entstehung hiernach wie aus der thermischen Behandlung von (V) läßt sich unter einheitlichen Gesichtspunkten deuten (Schema 2).

Offensichtlich sind die SiN-Sechsringsysteme den Achtringssystemen gegenüber energetisch bevorzugt: sie bilden sich selbst dort, wo die Entstehung eines Achtringsystems von den Ausgangsstoffen und ihren Zwischenprodukten her näher liegen sollte (Schema 2, Rkk. 1b und 3b). Dies erklärt die jeweils mäßigen Ausbeuten an (I) bei den Rkk. (1) bis (3). Weitere Hinweise hierfür sind die vollständige Umwandlung des Dodekamethylcyclotetrasilazans  $(-\text{Me}_3\text{Si}-\text{NMe}-)_4$  in das Nonamethylcyclotrisilazan

Tabelle 2

Vergleich einiger physikalischer Daten von Hexa-(VI), Hepta-(VII), Okta-(VIII) und Nonamethylcyclotrisilazan (IX), Okta-(X), Deka-(I), Undeka-(XI) und Dodekamethylcyclotetrasilazan (XII) sowie der Flüssigkeitsgemische aus Rkk. (2a), (4) und (7)

Substanz	Sdp./ 10 Tor	$^{20}$ n <sub>D</sub>	$\tau$ (ppm)		IR (cm <sup>-1</sup> )			Literatur	
			SiCH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	$\nu_{\text{as}}$ SiNSi	$\delta$ NH	$\nu$ NH		$\nu$ CN „(q NCH <sub>3</sub> )“
VI	70°	1,444	9,95	—	928	1170	3402	—	9)
VIIa)	„79“	„1,447“	9,95	—	—	—	—	—	unbekannt
VIII	87°	1,450	9,93	7,60	930	1156	3410	1062	10)
IX	96°	Schmp. 36°	9,97	7,57	930	—	—	1055	11)
X	115°	97°	9,95	—	939	1183	3399	—	12)
I	122°	96°	9,95	7,66	912 947	1179	3400	1088	diese Arbeit
XI	Subl.	114°	—	—	—	—	—	—	13)
XII	Subl.	259°	9,92	7,59	913	—	—	1078	7)
Rk. (4)	82–85°	1,448	9,95	7,60	927	1158	3440	1060	8)
Rk. (4)	84–86°	1,448	9,94 9,97	7,54 7,57	931	1165	3418	1068	diese Arbeit
Rk. (2a)	72–90°	1,444–1,450	—	—	—	—	—	—	diese Arbeit
Rk. (7)	72–95°	1,444–1,450	—	—	—	—	—	—	diese Arbeit

a) interpoliert.

(—Me<sub>2</sub>Si—NMe—)<sub>3</sub> in Gegenwart von Ammoniumsulfat<sup>14</sup>), wie auch die Bildung von Hexamethylcyclotrisilazan in überraschend hoher Ausbeute bei der Ammonolyse des 1,3-Dichlortetramethylsilazans<sup>15</sup>), bei der ausschließlich Oktamethylcyclotetrasilazan als Reaktionsprodukt erwartet wurde.

Bei der thermischen Behandlung von (V) muß die Ringerweiterung des Cyclodisilazans zuerst über ein N-substituiertes Cyclotrisilazan (Va) führen (Schema 2). Dieses aber erleidet bei 175°C in Anwesenheit von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keine erneute Ringerweiterung zum Achtring (s. o.), sondern spaltet die Seitengruppe ab, die sich zu (IX) trimerisiert und dann an den Äquilibrierungen gemäß Rk. (7) teilnimmt.

8) C. KRÜGER u. E. G. ROCHOW, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 1295–1298 (1963).

9) K. A. ANDRIANOV, V. P. BAZOV u. G. V. KOTRELEV, Doklady Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **176**, 579 (1967).

10) U. WANNAGAT, E. BOGUSCH u. F. HÖFLER, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **7**, 203 (1967).

11) K. LIENHARD u. E. G. ROCHOW, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 307 (1964).

12) G. V. TSITSISHVILI, G. D. BAGRATISHVILI, K. A. ANDRIANOV, L. M. KHANASHVILI u. M. L. KANTARIYA, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.) **1962**, 1197.

13) U. WANNAGAT u. H. J. WISMAR, unveröffentlicht.

14) U. WANNAGAT u. L. GERSCHLER, unveröffentlicht.

15) U. WANNAGAT, L. GERSCHLER u. H. J. WISMAR, unveröffentlicht.



Spektren einander sehr ähnlich sind. Dies liegt nahe, da hier wie dort ausschließlich Verknüpfungen von  $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NH}-$  und  $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NMe}-$  Einheiten vorliegen. Immerhin entsprechen die Werte des Flüssigkeitsgemischs aus Rk. (4) eher der Gruppe der Cyclotrisilazane als der der Cyclotetrasilazane. Am entscheidendsten für die Einstufung dieses Flüssigkeitsgemischs in die Gruppe der Cyclotrisilazane sind aber die Siedepunkte und die Brechungsindices. Somit ist bewiesen, daß die thermisch-katalytische Umwandlung des N,N'-Bis(methylamino-dimethylsilyl)-tetramethyl-cyclodisilazans (V) nicht zu Dekamethylcyclotetrasilazan (I), sondern vornehmlich zu einem Gemisch des Hepta-(VII) und des Oktamethylcyclotrisilazans (VIII) führt.

Nach den Rkk. (2a), (3) oder (1) in Schema 2 sollten sich vornehmlich nur eines, daneben zu einem Drittel ein weiteres der 4 Cyclotrisilazane VI bis IX bilden. Es waren jedoch stets Gemische entstanden, die auf die Hauptanwesenheit von (VII) und (VIII) in etwa gleicher Menge hinweisen. Wir überprüften daher, ob in Gegenwart von Ammoniumsulfat eine weitgehende Äquilibrierung der Cyclotrisilazane unter Austausch der jeweiligen  $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NH}-$  und  $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NMe}-$ Einheiten stattfindet.

#### Reaktion (7):

21,9 g (0,1 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan (VI) und 26,1 g (0,1 Mol) Nonamethylcyclotrisilazan (IX) wurden in 50 ml Benzol gelöst und in Gegenwart von 2 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ergab eine fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum bei 13 Torr die folgenden Fraktionen: 1. 8,2 g vom Sdp.  $76-78^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4442 (reines VI); 2. 6,6 g vom Sdp.  $80-85^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4464 (überwiegend VII); 3. 5,0 g vom Sdp.  $86-96^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4495 (überwiegend VIII); 4. 16,5 g vom Sdp.  $99-105^\circ$ , Schmp.  $35^\circ$  (reines IX). Rund 25% des eingesetzten Materials hatten sich in anderer Weise umgesetzt oder gingen bei der Aufarbeitung verloren.

Versuch (7) bestätigt, daß schon unter relativ milden Bedingungen in Gegenwart von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  eine Äquilibrierung der Cyclotrisilazane VI—IX, wie in Schema 2 aufgezeichnet, stattfindet.

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung mit Sachmitteln, Herrn Prof. Dr. H. JONAS, Leverkusen, für die Überlassung von Dimethyldichlorsilan als Ausgangsmaterial, sowie Herrn Dozent Dr. H. BÜRGER für die Diskussion der Schwingungsspektren.

Braunschweig, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1970.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. U. WANNAGAT, Dr. R. BRAUN und Dipl.-Chem. L. GERSCHLER  
Institut für Anorganische Chemie der TU Braunschweig  
33 Braunschweig, Pockelsstr. 4