

130. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, XVII [1] 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-oxa-3,5-diaza-cyclohexasilan

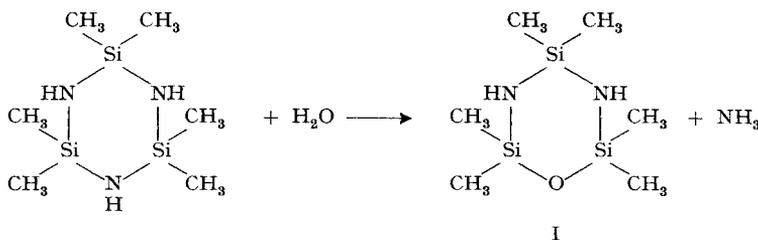
von **Walter Fink**

Monsanto Research SA, Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

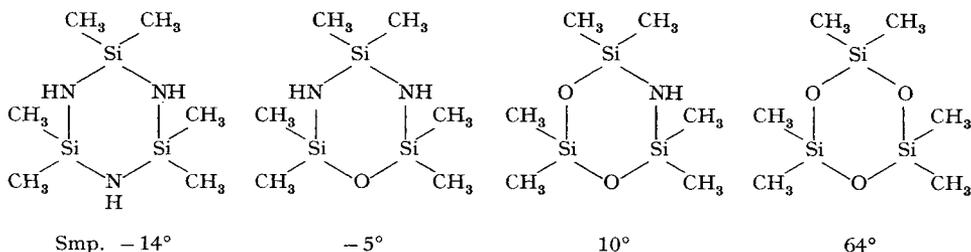
(5. VI. 68)

Summary. 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-oxa-3,5-diaza-cyclohexasilane was obtained by the controlled hydrolysis of hexamethylcyclotrisilazane and by the co-ammonolysis of dimethyl-dichlorsilane and 1,3-dichloro-tetramethyldisiloxane.

Bei der partiellen und kontrollierten Hydrolyse von Hexamethylcyclotrisilazan in Benzol oder Hexan bei 0° wird das flüssige cyclische Siloxazan I gebildet.



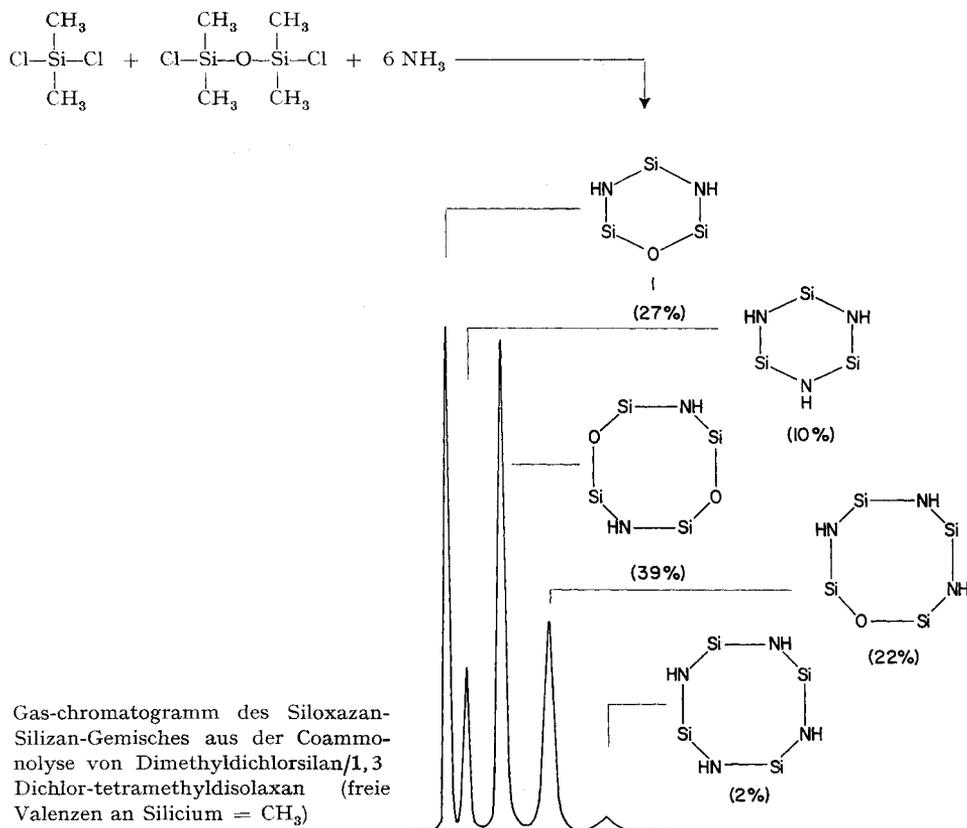
Es lässt sich in Ausbeuten von 26 bis 35% isolieren. 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-oxa-3,5-diaza-cyclohexasilan (I) mit Siedepunkt 97°/61 Torr, $n_D^{20} = 1,4292$, hat einen Schmelzpunkt von -5 bis -4° , der sich zwanglos in die – vom Hexamethylcyclotrisilazan zum Hexamethylcyclotrisiloxan durch stufenweisen Ersatz von Stickstoff durch Sauerstoff – ansteigenden Schmelzpunkte der Reihe einordnet.



Im Protonenresonanzspektrum von I finden sich, wie zu erwarten, zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von $9,85\tau$ $-\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ und $9,88\tau$ $-\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ [in CDCl_3 (0,5 Mol/l) gegen Tetramethylsilan bei 60 MHz] und dem Flächenverhältnis 2:1.

Im IR.-Spektrum zeigt I Absorptionen bei 3412 (ν NH), 2958 (ν_{as} CH₃), 2898 (ν_s CH₃), 1392 (δ_{as} CH₃), 1250 (δ_s CH₃), 1149 (γ NH), 995 (ν_{as} SiOSi), 926 (ν_{as} SiNSi), 900, 877, 813 (ρ CH₃) cm⁻¹.

Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung und Struktur, jedoch vom Schmelzpunkt 47°, wollen ANDRIANOW *et al.* [2] durch Coammonolyse von Dimethyldichlorsilan und 1,3-Dichlor-tetramethyl-disiloxan (Verh. 1:1) erhalten haben. Da Stellungs- wie Konformationsisomerie in I nicht zu erwarten ist, haben wir die Darstellung des Siloxazanes vom Schmelzpunkt 47° nach in der Literatur angegebener Vorschrift versucht.



Neben überwiegend polymeren Siloxazanen wurden etwa 44% (%-Angaben sind Mittelwerte mehrerer Versuche) destillierbares Substanzgemisch erhalten. Die Abbildung zeigt Gas-Chromatogramm, Strukturen und prozentuale Verteilung (bezogen auf destillierbare Substanzen = 100%) der darin enthaltenen Komponenten. Alle Verbindungen wurden isoliert und durch Analyse, ¹H-NMR.-Spektrum sowie Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Neben I werden in der Reaktion alle theoretisch möglichen Verbindungen gebildet; das von ANDRIANOW beschriebene

Produkt – dessen Schmelzpunkt deutlich vom erwarteten Wert abweicht und das im Protonenresonanzspektrum nur ein (!) Signal zeigt [3] – liess sich jedoch nicht nachweisen.

Herrn A. WENGER danke ich für seine Mitarbeit.

Experimentelles. – *Zur Darstellung von I* werden 21,9 g (0,1 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan zusammen mit 20 ml Benzol und 20 ml Wasser bei 0° mässig gerührt und der Verlauf der Reaktion etwa alle 30 Min. gas-chromatographisch kontrolliert. Nach 5–6 Std. ist die Konzentration an Hexamethylcyclotrisilazan auf etwa 10% abgesunken. Der Versuch wird abgebrochen, das Wasser abgetrennt und verworfen und im Hochvakuum bei 30–40° Badtemperatur alle flüchtigen Anteile durch Destillation in eine auf – 160° gehaltene Vorlage von den polymeren Siloxazanen abgetrennt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird die benzolische Lösung kurz mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel bei Normaldruck weitgehend entfernt und das Gemisch bestehend aus I und Hexamethylcyclotrisilazan über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Die Ausbeute an I (5,7–7,6 g) ist schwankend und verbesserungsfähig.

$C_6H_{20}N_2OSi_3$	Ber. C 32,68	H 9,14	N 12,70	Si 38,22%
(220,5)	Gef. „ 32,51	„ 9,19	„ 12,38	„ 38,56%
	Mol.-Gewicht gef. 209 (kryoskop. in Benzol)			

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XVI. Mitt.: W. FINK, *Helv.*, wird demnächst erscheinen.
[2] K. A. ANDRIANOW, I. HAIDUC & L. M. KHANANASCHVILI, *Zhur. Obschei. Khim.* **33**, 2790 (1963).
[3] I. HAIDUC, persönliche Mitteilung.
-