

Neue anorganische Ringsysteme^{1,2}

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)

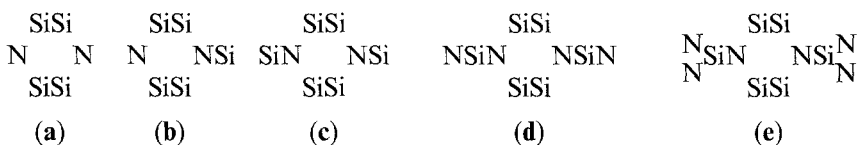
Novel Inorganic Ringsystems^{1,2}. 36. A Novel Ninemembered Cyclosilazane System and New Compounds in the Class of Cyclotetrasiladiazanes

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

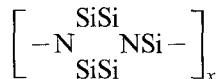
(Keywords: Silicon-nitrogen compounds; Cyclohexasilatriazane; Cyclotetrasiladiazane derivatives)

Einleitung

Das bereits 1963 erstmalig³ dargestellte Ringsystem des Cyclotetrasil-3,6-diazans („Tetrasilapiperazin“) ist bisher kaum näher untersucht worden. So kennt man als N-Substituenten bisher nur H, einige einfache Organylgruppen^{4,5} und die Trimethylsilylgruppe⁶. 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)

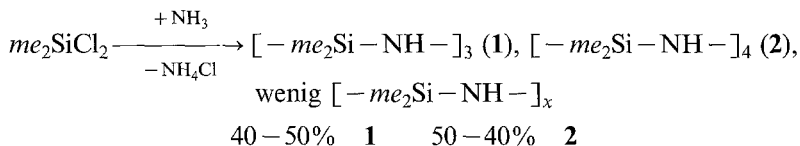


(g)

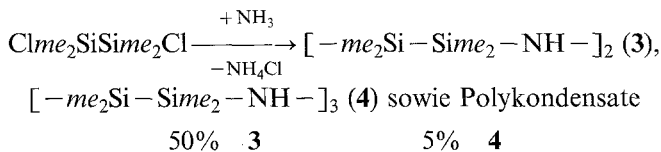
Ergebnisse und Diskussion

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^{7,8}



konnte bisher aus der Reaktion von 1,3-Dichlortetramethyldisilan 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-Dichlortetramethyldisilan erschöpfend mit Ammoniak umgesetzt, und zwar durch Einleiten von trockenem NH₃ in eine eisgekühlte Lösung des Disilans in absol. Petrolether⁴ oder durch Zutropfen des Disilans in Petrolether zu verflüssigtem NH₃ bei –60 °C. Nach Abfiltrieren und Waschen des angefallenen Ammoniumchlorids, Abziehen des Lösungsmittels und fraktionierender Destillation des Rückstandes im Vakuum bei 2 Torr und 61 °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.)
3	61°/2	1,4750	0,8860	387,3/387,4	84,38/ 83,46
4	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 ; Σ tabellierte Bindungsinkremente = Molmasse $\cdot n_D^{20}$) und nach *Lorentz-Lorenz* (MR_L ; Σ tabellierte Bindungsinkremente = 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-Bindungsinkrement, wie es aus offenkettigen Organyldisilanen (30,0)* statt aus cyclischen Silazanen (24,5) abgeleitet wurde (vgl.⁶).

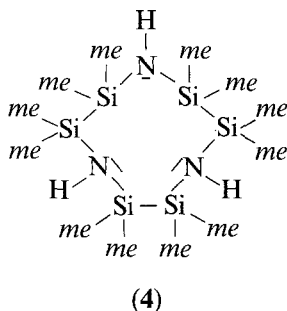
	Bruttoformel	Molmasse	%C	%H	%N	%Si	Si – Si	N – H
3	$C_8H_{26}N_2Si_4$	Ber. 262,65 Gef. 262 ^a	36,58	9,98	10,67	42,77	2 1,96	2 1,92
4	$C_{12}H_{39}N_3Si_6$	Ber. 393,98 Gef. 393 ^a 389 ^b	36,58 34,6	9,98 9,8	10,67 10,9	42,77 43,3	3 2,83	3 2,86

^a Massenspektroskopisch.

^b Kryoskopisch.

Elementaranalytische Werte für **4** sind in Einklang mit der Summenformel. Aus den Werten für die Bestimmung der Si – Si-Bindung nach ⁹ wie der N – H-Protonen nach *Zerewitinoff* (vgl.¹⁰) 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 Cyclosilazansystemen — gemäß $24 \rightarrow 33$ wenigstens teilweise gebildet haben könnte.



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 Tetramethyldisilan-Einheiten immer wieder zu beobachten sind¹¹. 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**⁶.

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^{4,6}. 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**⁶.

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

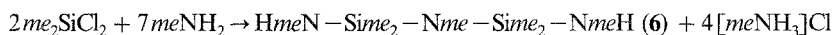
3 390 w/3 350 w νNH , 2 940 s/2 890 m νCH , 1 395 m $\delta_{as}Si(CH_3)$, 1 245 s $\delta_sSi(CH_3)$, 1 170 sh, 1 140 s/1 115 s δNH , 930–915 vs (br) $\nu_{as} SiNSi$, 860 sh, 830 s/810 s $\rho Si(CH_3)$, 760 s νSiC , 715 m, 670 m.

Versuche, **3** und **4** durch Reaktion mit einer Diazomethanolösung in Ether in die entsprechenden N-Methylderivate zu überführen, blieben erfolglos; das NH-Proton besitzt offensichtlich nicht genügende Acidität, um CH_2N_2 anzugreifen.

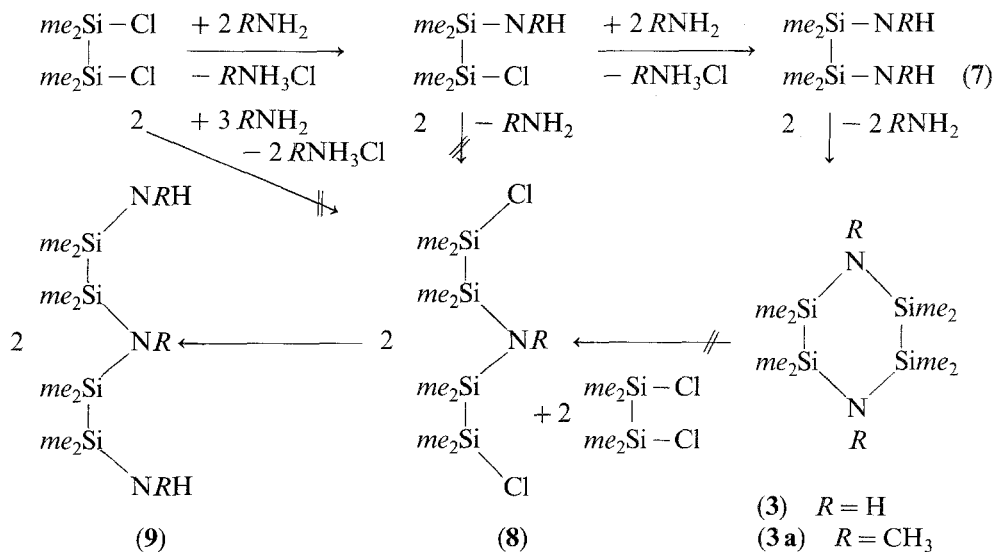
Versuche zur Darstellung von Bis(chlordisilanyl)aminen

Die zu Beginn des Kapitels 2 erwähnte Bildung von Cyclotri- und -tetrasilazan läuft über die primären Schritte $\text{ClSiMe}_2\text{Cl} \rightarrow \text{ClSiMe}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{ClSiMe}_2-\text{NH}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (**V**) ab^{8,12}. Das synthetisch so erfolgreich einzusetzende **5**¹³ läßt sich auch durch Cyclosilazan-Ringspaltung mit HCl ¹⁴ oder besser noch mit Dimethyldichlorsilan¹⁵ darstellen: $\dots \text{SiMe}_2-\text{NH}-\dots_{\text{ring}} + \text{me}_2\text{SiCl}_2 \rightarrow \text{ClSiMe}_2-\text{NH}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (**5**).

Methylamin anstelle von Ammoniak ergibt dagegen als Hauptprodukt den fünfgliedrigen Baustein des Bis(methylamino)pentamethyldisilazans¹⁶ (**6**), das nur unter verschärften Bedingungen zum Nonamethylcyclotrisilazan weiterreagiert¹⁷.



Es stellte sich die Frage, ob analoge Reaktionen auch mit Dichlortetramethyldisilan oder im System des Tetrasilapiperazins **3** durchzuführen waren. Die zu erwartenden difunktionellen Bausteine **8** und **9** hätten Synthesemöglichkeiten für zahlreiche neue Ringsysteme¹⁸ gegeben:



Im Falle der Umsetzung mit NH_3 ($\text{R} = \text{H}$) konnte neben **3** (und **4**) keines der im Schema aufgeführten weiteren Reaktionsprodukte nachgewiesen und isoliert werden, obwohl für die Bildung von **4** Reaktionsschritte über

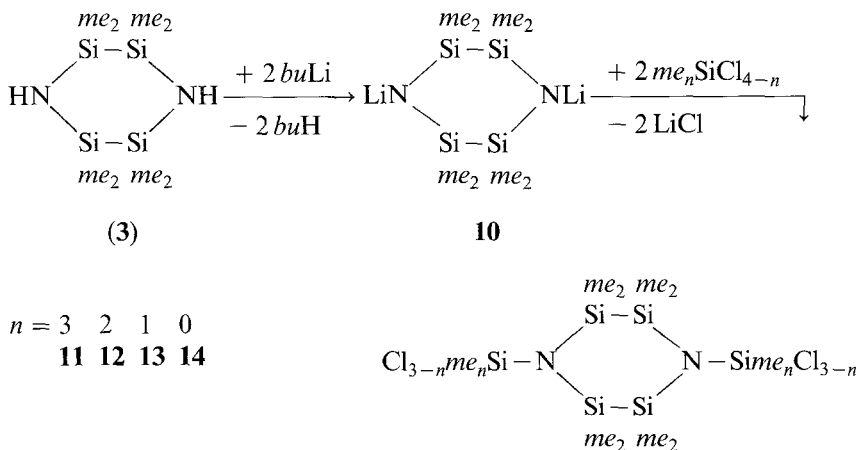
7 und **9** als folgerichtig anzusehen sind. Ebenso konnte **3a** nicht mit Dichlortetramethyldisilan zu **8** umgesetzt werden (dreitägiges Erhitzen unter Rückflußsieden); die Ausgangsprodukte lagen selbst nach vorherigem Zusatz von AlCl_3 weitgehend unverändert vor.

Reagiert Dichlortetramethyldisilan mit überschüssigem Methylamin ($1 : > 4$), so kann **7** ($R = \text{CH}_3$) isoliert werden⁵. Bei einem stöchiometrischen Ansatz 2:3 bildet sich jedoch kein **8**, und ersetzt man hierbei 2RNH_2 durch 2 Triethylamin (zur Bindung des HCl), so entsteht selbst bei schonender Reaktionsführung (-80°C) nur **7** neben unumgesetztem Ausgangsprodukt¹⁹.

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 meNH_2 zu **7** und **3a** hin ab. Die Kombinationen HN-Si-Cl (leichte Kondensation an der NH -Funktion, erschwerte Aminierung der Cl -Funktion) und NH-Si-Si-Cl (leichte Aminierung der Cl -Funktion, erschwerte Kondensation der NH -Funktion) sind also nicht adäquat: im ersteren Falle beeinflussen sich N und Cl gegenseitig, im zweiten verhalten sie sich wie isolierte Funktionen an (je) einem Siliciumatom.

Einige bis(chlor-, amino- und/oder methylsilyl)substituierte Cyclotetrasilasila-3,6-diazane

Das Oktamethylcyclotetrasilasila-3,6-diazan **3** läßt sich zwar nicht in der 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 $[\text{g mol}^{-1}]$).

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 Endprodukts. 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; %]
11	trimethyl	Sime_3	65/0,01	27	4,8 31
12	chlordimethyl	$\text{Si}\text{me}_2\text{Cl}$	117/0,03	47	7,3 43
13	dichlormethyl	SimeCl_2	110/0,008	48	3,0 16
14	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 ^a	%C	%H	%Cl	%N	%Si
11	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_6$	407,02/415 ^b	41,31/41,6	10,40/10,7		6,88/6,8	41,40/40,9
12	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}_6$	447,86	32,18/32,3	8,10/8,28	15,83/15,6	6,26/6,1	37,63/36,9
13	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Si}_6$	488,69	24,58/24,8	6,19/6,7	29,02/28,5	5,73/5,7	34,48/34,2
14	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Si}_6$	529,52	18,15	4,57	40,17	5,29	31,82/31,6

^a Belegt durch Molpeak im Massenspektrum.

^b Kryoskopisch in Benzol.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Werte in τ [ppm]; **11** in C_6H_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 cm^{-1}) finden sich die erwarteten²⁰ charakteristischen Banden: keine NH, 2955 und 2900 (w), νCH , 1415 (vw) δ_{as} (Si)CH₃, 1270 (vs) δ_{s} (Si)CH₃, 1070 (w) ?, 976 (m)?, 930 (vs) ν_{as} SiNSi, 880 (s), 856 (s), 810 (s), 785 (m) ρ (Si)CH₃, 738 (vw), 698 (m), 682 (m), 665 (m) νSiC und νSiN .

In den Massenspektren treten Fragmente auf, die sich dem Molekülion 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.

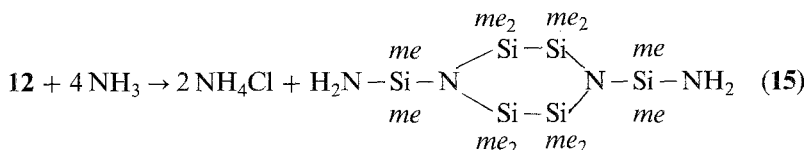
Massenspektren von **11–14**

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

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

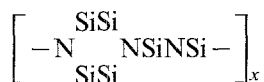
	m/e	11	12	13	14		m/e	11	12	13	14
$\text{me}_6\text{Si}_4\text{N}_2\text{Cl}_1^+$	265		(73)	(32)		$\text{me}_4\text{Si}_2\text{N}_1^+$	130	(35)	(100)	(66)	(50)
$\text{me}_4\text{Si}_3\text{NCl}_2^+$	228			(49)	(100)	me_4Si_2^+	116	(38)	(62)		(48)
$\text{me}_6\text{Si}_3\text{NCl}_1^+$	224 ^a		(90)			$\text{me}_2\text{Si}_2\text{N}_1^+$	100	(14)	(93)	(100)	(62)
$\text{me}_5\text{Si}_3\text{NCl}_1^+$	208		(81)	(84)		me_3Si_1^+					
$\text{me}_5\text{Si}_2\text{NCl}_1^+$	150			(51)	(66)	$\text{me}_2\text{SiN}_1^+$	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_3 bei -80°C in 100 ml absol. Petrolether ($50/70^\circ\text{C}$), 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 $20^\circ\text{C}/10$ 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 Strukturpolymere (**h**) zu erwarten gewesen. Auch für eine Umlagerung zu einem Zehnringsystem (**i**) ergaben sich keine Hinweise (vgl. ²¹).



(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: $80^\circ\text{C}/0,005$ Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Si}_6$ (409,00).

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

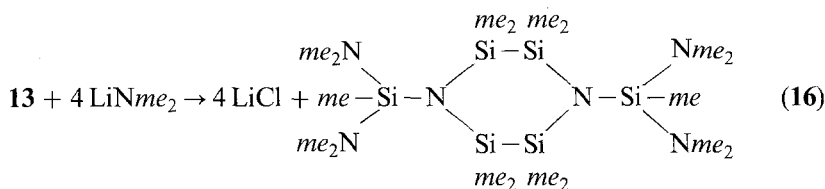
¹H-NMR ($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): τ [ppm] = 9,56 (2) und 9,70 (1) SiCH_3 ; NH nicht zu erkennen. Im Vergleich mit der Ausgangsverbindung **12** sind hier die Signale der Methylprotonen der Seitenkette deutlich zu höherem Feld verschoben.

IR-Spektrum (Film; Wellenzahlen in cm^{-1}): 3480 (w) $\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$, 3400 (w) $\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$, 2950 (s), 2900 (m) νCH , 1550 (w) δNH_2 , 1410 (w) $\delta_{\text{as}} (\text{Si})\text{CH}_3$, 1260 (vs) $\delta_{\text{s}} (\text{Si})\text{CH}_3$, 1095 (m; br) $\delta \text{NH}?$, 915 (vs) $\nu_{\text{as}} \text{SiNSi}$, 865 (s), 795 (s) $\rho (\text{Si})\text{CH}_3$, 765 (m), 720 (w), 670 (m), 645 (m) νSiC und νSiN .

Im Massenspektrum treten häufig Fragmente mit H-Einfang auf:

$m/e = 408$ (13) M^+ , 394 (66) $M\text{-CH}_3 + \text{H}$, 392 (33) $M\text{-NH}_2/\text{CH}_4$, 377 (83) 392-CH_3 , 206 (100) $me_5\text{Si}_3\text{N}_3\text{H}_5^+$, 190 (83) $me_4\text{Si}_3\text{N}_3\text{H}_4^+$, 131 (66) $me_4\text{Si}_2\text{NH}^+$, 101 (53) $me_2\text{Si}_2\text{NH}^+$, 74 (55) $me_2\text{SiNH}_2^+ \cdot \text{CH-7}$, 70 eV, 50 °C.

13 setzte sich mit Methylamin nicht eindeutig um; bei Versuchen zur destillativen Isolierung des Rohprodukts trat heftige Gasentwicklung unter Zersetzung auf¹⁹. 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.

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{Si}_6$ (523,19).

Ber./Gef. %C 41,32/41,4, %H 10,40/10,2, %N 16,06/15,7, %Si 32,21/32,0.

¹H-NMR-Spektrum ($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): $\tau = 9,83$ (2), 9,73 (8) SiCH_3 , 7,54 (7) NCH_3 (schwache Nebensignale zeigen nicht völlige Reinheit an).

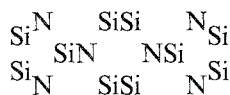
Massenspektrum (CH-7, 70 eV, 50 °C): $m/e = 522$ (17) M^+ , 507 (7) $M\text{-CH}_3$, 478 (17) $M\text{-Nme}_2$, 334 (20) $M\text{-Sime}(\text{Nme}_2)_2\text{-Sime}_2 + \text{H}$, 262 (100) $M/2 + \text{H}$, 217 (85) $me_7\text{Si}_3\text{N}_2^+$, 203 (76) $me_7\text{Si}_2\text{N}_3^+$, 130 (38) $me_4\text{Si}_2\text{N}^+$, 116 (40) $me_4\text{Si}_2^+?$, 102 (49) $me_4\text{SiN}^+$. Daneben schwach 513 [= M^+ von $(\text{Nme}_2)_3\text{Clme}_2\text{Si}_2\text{N}_2\text{Si}_4\text{me}_8$] und 253 (= $me_7\text{Si}_3\text{NCl} + \text{H}$) mit Cl-Isotopenmuster.

Bei einigen weiteren Ansätzen konnten Verbindungen mit (permethylierten) SiN-Strukturgerüsten (**j**) [aus der Reaktion von **12** mit $\text{NaN}(\text{Sime}_3)_2$] oder (**k**) (aus der Reaktion von **13** mit metalliertem $\text{HmeNSime}_2\text{Si}_2\text{NmeH}$) oder (**l**) und

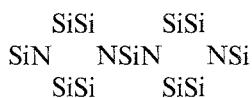
(m) (aus der Reaktion von metalliertem **3** mit $me_2SiCl_2/2me_3SiCl$ bzw. mit $ClSi me_2Si me_2Cl/2me_3SiCl$) nicht isoliert werden: aus den Rohprodukten kristallisierten entsprechende Substanzen auch bei längerem Stehen nicht aus, und ihre Molmassen bei und oberhalb $700 [g \text{ mol}^{-1}]$ ließen Destillationen ohne gleichzeitige Zersetzung nicht mehr zu. Ebenso verlief ein Versuch zur Darstellung der eingangs erwähnten polymeren Struktur (g) aus metalliertem **3** mit me_2SiCl_2 unbefriedigend¹⁹.



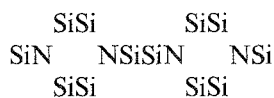
(j)



(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

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

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

¹⁸ Wannagat U., Chemiker-Ztg. **97**, 105 (1973).

¹⁹ Einzelheiten der Reaktionen siehe Blumenthal Th., Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig, 1983.

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

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