

114. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung XV [1] α,ω -Dimethylchlorsilyl-substituierte Cyclodisilazane¹⁾

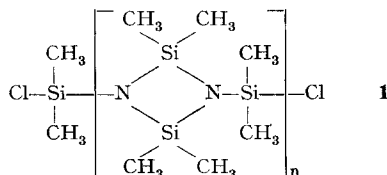
von **Walter Fink**

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

(24. V. 67)

Summary. α,ω -Dimethylchlorsilyl-substituted monomeric and oligomeric cyclodisilazanes were prepared by the reaction of dimethyl-dichlorosilane with hexamethylcyclotrisilazane in the molar ratios 1:1 to 1:3. The mechanism of these reactions was investigated.

In der XII. Mitt. [2] dieser Reihe wurde über Polymere mit Cyclodisilazan-Struktur berichtet. Für die Synthese dieser thermisch beständigen Polymeren verwendeten wir die bis dahin nicht bekannten halogen-funktionellen, vor allem α,ω -dimethylchlorsilyl-substituierten monomeren bis oligomeren Cyclodisilazane **1**.

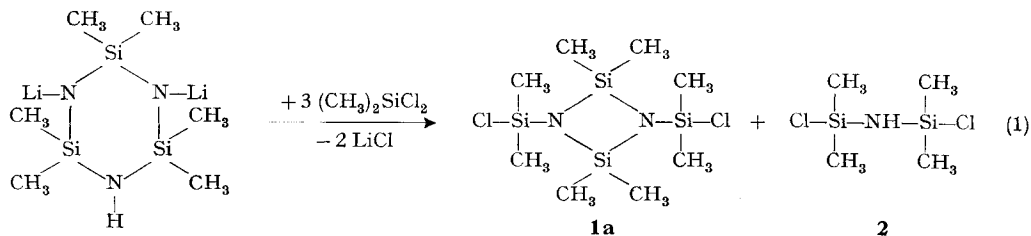


In neuerer Zeit mehren sich Hinweise [3–5] auf die Darstellung des ersten Gliedes dieser Reihe ($n = 1$) – des 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazans (**1a**) –, über das wir bereits früher berichteten [1] [6].

Darstellung, Bildungsmechanismus sowie einige Reaktionen der Verbindungen **1** sind Gegenstand folgenden Beitrages.

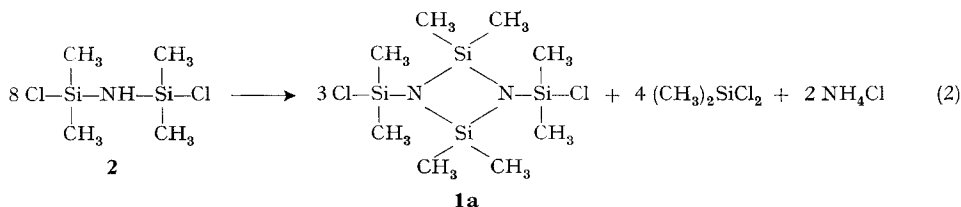
Zur Darstellung

Bei Silylierungsversuchen an zwei- und dreifach metalliertem Hexamethylcyclotrisilazan mit einem Überschuss an Dimethyldichlorsilan wird nicht der dimethylchlorsilylierte 6-gliedrige Silazanring isoliert, sondern – neben 1,3-Dichlor-tetramethyl-disilazan (**2**) – das bis dahin unbekannte 1,3-dimethylchlorsilyl-substituierte Cyclodisilazan **1a** [1] [6]. Die gut kristallisierende Verbindung fällt in Ausbeuten $> 75\%$ an (bezogen auf die Gleichung).

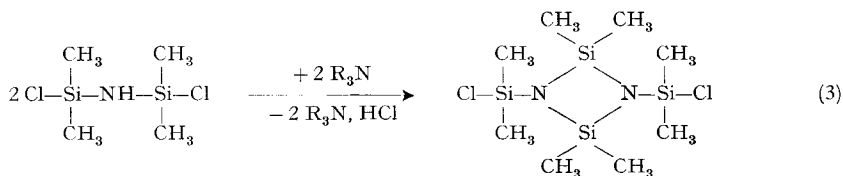


¹⁾ Vorläufige Mitteilung: [1].

1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan (**2**) [7]²) – das durch diese Reaktion erstmals in grösseren Mengen erhalten wurde – kann durch längeres Kochen in **1a** übergeführt werden. Dabei steigt die Reaktionstemperatur von 143° bis auf den Endwert von 235° (Siedetemperaturen von **2** bzw. **1a** bei 720 Torr). Die Ausbeute an **1a** liegt bei 70 bis 75% (bezogen auf eingesetztes Silicium). Empirisch lässt sich die (über 1,5-Dichlor-hexamethyltrisilazan ablaufende) Reaktion durch die Gleichung (2) wiedergeben. Ein

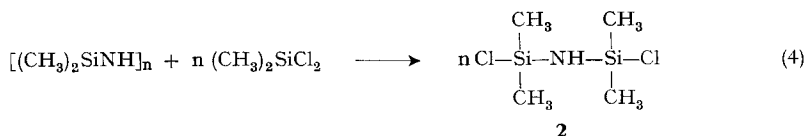


Viertel des eingesetzten **2** geht durch Säurespaltung für die Bildung von **1a** verloren. Bei Gegenwart eines tert.amins reagiert **2** direkt zu **1a**:



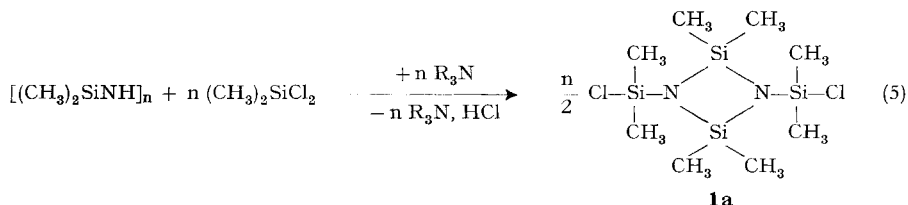
Die Reaktion, die erst oberhalb 150° mit genügender Geschwindigkeit verläuft, wird zur Erzielung vernünftiger Ausbeuten unter leichtem Druck ausgeführt. Sie ist nicht beschränkt auf **2**. Partiell- und per-phenylierte sowie asym. substituierte 1,3-Dichlor-tetraorganodisilazane setzen sich auf gleiche Weise zu bereits auf anderem Wege dargestellten per- und partiell-phenylierten 1,3-Bis-diorganochlorsilyl-2,2,4,4-tetraorgano-cyclodisilazanen um [9]. Ebenso werden Pentaorganochlordisilazane in 1,3-triorganosilyl-substituierte Cyclodisilazane übergeführt.

Hexamethylcyclotri- und Octamethylcyclotetra-silazan werden mit 3 bzw. 4 Mol-Äqu. Dimethyldichlorsilan in guten Ausbeuten (70–80%) zu **2** aufgespalten [3] [8].



Da **2** mit einem tert. Amin nach Gl. (3) zu **1a** weiterreagiert, ist die einfachste und rationellste Darstellung für **1a** die direkte Umsetzung der cyclischen permethylierten 6- und 8-gliedrigen Silazane mit 3 bzw. 4 Mol-Äqu. Dimethyldichlorsilan in Gegenwart der entsprechenden Menge tert.amins. Auch in diesem Falle muss unter leichtem Druck gearbeitet werden.

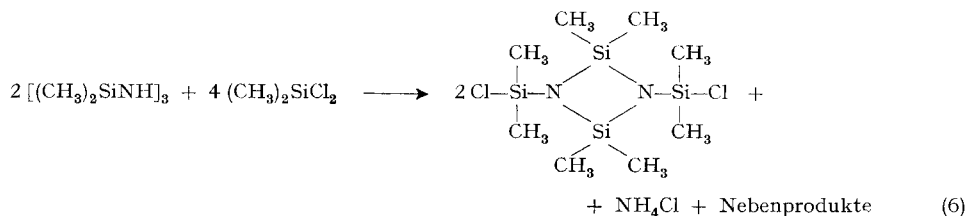
²) Zur präparativen Darstellung von **2** vgl. [3] [8].



In Reaktion (3) und (5) wird **2** (bei einem Überschuss an Amin) auch bei höheren Temperaturen nicht völlig zu **1a** umgesetzt. Die Temperatur/Ausbeute-Kurven beider Reaktionen zeigen als Temperaturbereich optimaler Ausbeute (89%) denjenigen zwischen 170 und 180° (Reaktionszeit: 3 Std.). Bei höheren Temperaturen sinken die Ausbeuten an **1a** merklich. Das deutet auf eine durch (bei höheren Temperaturen ansteigende) Dissoziation des Amin-hydrochlorids bedingte Rückreaktion und Gleichgewichtseinstellung hin.

Während die solvolytische Aufspaltung von Hexamethylcyclotrisilazan (HCTS) nach Gl. (4) überwiegend zu **2** führt, werden bei Senkung der Dimethyldichlorsilan-Menge auf 2 bis 1 Mol-Äqu. neben abnehmenden Mengen **1a** in zunehmendem Masse α,ω -dimethylchlorsilyl-substituierte Oligo-cyclodisilazane gebildet:

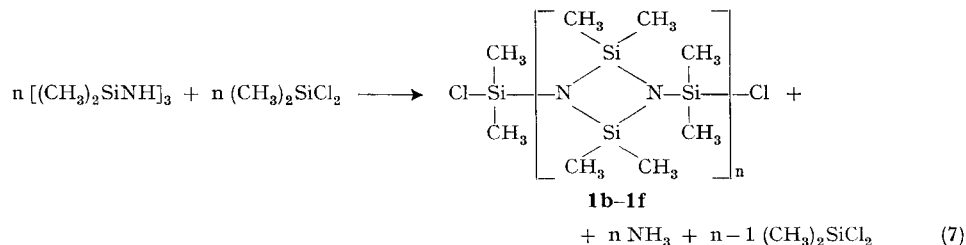
Bei 13–15-stdg. Kochen von HCTS mit zwei Mol-Äqu. Dimethyldichlorsilan – die Reaktionstemperatur steigt dabei bis auf 240° an – wird **1a** in recht guten Ausbeuten erhalten. Die Reaktion ist komplex und lässt sich angenähert durch das Reaktionsschema (6) wiedergeben:



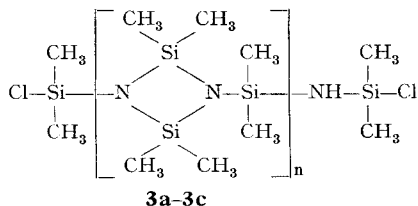
Aus dem nach Abtrennen des Ammoniumchlorids und **1a** verbleibenden öligen Rückstand lässt sich durch mehrmalige Fraktionierung **1b** isolieren, bei dem es sich um das erste Glied ($n = 2$) einer Reihe von bisher unbekannten α,ω -dimethylchlorsilylierten oligomeren Cyclodisilazanen handelt. Die analytische Zusammensetzung der nach **1b** überdestillierenden nicht reinen Fraktionen zeigt, dass in Reaktion (6) auch Oligomere höherer Gliederzahl auftreten.

Wird die Konzentration an Dimethyldichlorsilan weiter drastisch auf ein Mol-Äqu. pro Mol HCTS reduziert, verläuft die Reaktion schnell bis zu einer Reaktionstemperatur von 280°, um dann merklich langsamer und bei 330 bis 340° (Bildung von Dimethyldichlorsilan) weitgehend konstant zu werden. 10–15% des eingesetzten Siliciums werden in Form von **1a**, 75 bis 80% als Oligomerengemisch erhalten. Daraus werden in reiner Form die Oligomeren **1b–1f** isoliert, farblose Verbindungen, die bei **1b** kristallin, bei **1c–1f** von wachsartiger Konsistenz sind. Schmelz- bzw. Erweichungspunkte der Oligomeren mit ungeradzahligem n sind deutlich höher als die der Verbindungen mit gerader Zahl von Cyclodisilazan-Einheiten in der Kette. Mit zunehmender

Kettenlänge nimmt die Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit stark ab. Wie aus Tab. 5 (s. S. 1027) zu entnehmen, sind die Ausbeuten an Oligomeren stark abhängig von der erreichten Endtemperatur der Reaktion.



Die Auftrennung des Oligomerengemisches in die reinen Verbindungen (durch mehrmalige fraktionierte Destillation grösserer Substanzmengen) ist nicht ganz einfach. Ausser **1a–1f** werden in Reaktion Gl. (7) als Neben(oder Zwischen?)-Produkte auch Monomere und Oligomere **3** gebildet, die – obwohl sie bei Reaktions-Endtemperaturen von über 300° in nur geringen Mengen vorliegen – die Reinigung von **1a–1f**



doch sehr erschweren. Bei Reaktions-Endtemperaturen unter 280° sind die Verbindungen **3** – neben **1a** – die Hauptprodukte der Reaktion. **3a–3c** werden aus diesen Ansätzen analysenrein isoliert. **3a** tritt in relativ grösseren Mengen auch in Reaktion (6) auf. Ausserdem findet es sich in Reaktion (5) zu etwa 12% bei Umsetzungstemperaturen unter 170°. Die farblosen Verbindungen **3a–3c** sind sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. **3a** ist flüssig, **3b** kristallin und **3c** wachsähnlich.

Physikalische Daten und Analysen der dargestellten Verbindungen finden sich in Tab. 1.

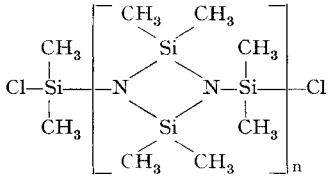
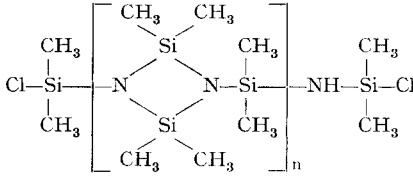
Bei **1b–1f** und **3a** sind Analysendaten und Molgewichte mit verschiedenen Konstitutionen vereinbar. Zur Fixierung der Struktur dienten daher vor allem die ¹H-Kernresonanzspektren, die in Benzol als Lösungsmittel³⁾ (gegen Tetramethylsilan [TMS] als innerem Standard) aufgenommen wurden. 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan (**1a**) zeigt erwartungsgemäss die Signale zweier Protonenarten, deren Zuordnung (durch gleiche Flächenverhältnisse an **1a** nicht möglich) an Hand der Lage des Dubletts für die FSi(CH₃)₂-Gruppe in 1,3-Bis-dimethylfluor-silyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan⁴⁾ erfolgt (Fig. 1).

3) In CCl₄ oder CDCl₃ sind nur minime Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonenarten zu beobachten.

4) Sdp. 122°/72 Torr, Smp. – 10°, *n*_D²⁰ 1,4105; chemische Verschiebung τ (in Benzol gegen TMS): FSi(CH₃)₂ 9,98, 9,88; Si(CH₃)₂ 9,71.

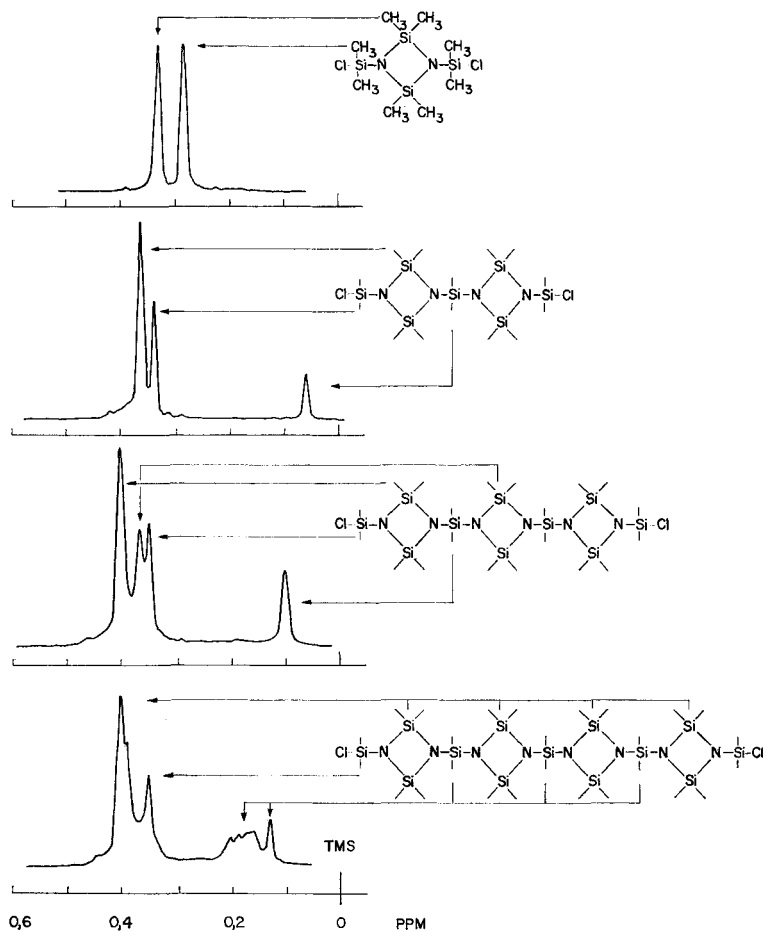
Tabelle 1

*Physikalische Daten und Analysen^{a)} α,ω -dimethylchlorsilylierter Cyclodisilazane **1a–1f** und **3a–3c***

Verb. Nr.	n	Sdp./Torr	Smp.	Summenformel	Mol.-Gew. ^{b)}	C %	H %	Cl %	N %
 1a–1f									
1a	1	64°/0,08	68–69°	C ₈ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ Si ₄	Ber. 331,6 Gef. 321	28,98 28,39	7,30 7,75	21,39 20,90	8,45 8,22
1b	2	118°/0,05	43,5°	C ₁₄ H ₄₂ Cl ₂ N ₄ Si ₇	Ber. 534,0 Gef. 535	31,49 31,31	7,93 7,94	13,28 13,05	10,49 10,43
1c	3	186°/0,01	109–110°	C ₂₀ H ₆₀ Cl ₂ N ₆ Si ₁₀	Ber. 736,5 Gef. 728	32,61 32,81	8,21 7,99	9,63 9,32	11,41 11,48
1d	4	248°/0,01	93°	C ₂₆ H ₇₈ Cl ₂ N ₈ Si ₁₃	Ber. 939,0 Gef. 1018	33,26 33,43	8,37 8,34	7,55 7,43	11,93 11,62
1e	5	287°/0,005	149–152°	C ₃₂ H ₉₆ Cl ₂ N ₁₀ Si ₁₆	Ber. 1141,5 Gef. 1192	33,67 33,81	8,48 8,51	6,21 6,58	12,27 12,55
1f	6	315°/0,05	147°	C ₃₈ H ₁₁₄ Cl ₂ N ₁₂ Si ₁₉	Ber. 1344,0 Gef. —	33,96 34,10	8,55 8,49	5,26 5,16	12,51 12,58
 3a–3c									
3a	1	93°/0,04 ^{c)}		C ₁₀ H ₃₁ Cl ₂ N ₃ Si ₅	Ber. 404,8 Gef. 389	29,67 29,66	7,72 7,60	17,53 18,00	10,39 10,44
3b	2	144°/0,01	46°	C ₁₆ H ₄₉ Cl ₂ N ₅ Si ₈	Ber. 607,2 Gef. 615	31,65 32,03	8,13 8,07	11,68 12,41	11,53 11,51
3c	3	209°/0,005	—	C ₂₂ H ₆₇ Cl ₂ N ₇ Si ₁₁	Ber. 809,7 Gef. 775	32,63 32,45	8,34 8,38	8,76 8,50	12,11 12,35

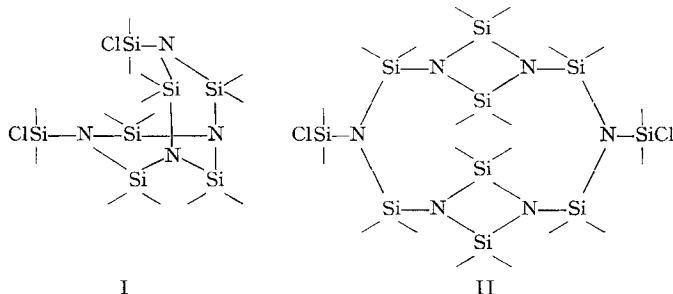
^{a)} Ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium ILSE BEETZ, Kronach (Ofr.), Deutschland^{b)} Kryoskopisch in Benzol^{c)} $n_D^{20} = 1,4598$

Das bei höherem Felde liegende Signal den ClSi(CH₃)₂-Protonen zuzuordnen in Anlehnung an 1,3-Bis-trimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan (**6a**) [chemische Verschiebung τ (in Benzol gegen TMS): Si(CH₃)₃ 9,94, Si(CH₃)₂ 9,72] ist, da man es bei Chlor und CH₃ mit Substituenten verschiedener Effekte zu tun hat, problematisch. Ebenso ist es die Heranziehung von Verbindung **1b**, in deren Spektrum zwar eindeutig interpretierbar das Signal der ClSi(CH₃)₂-Gruppe bei höherem Felde liegt als das der Si(CH₃)₂-Ringeinheit, die man aber formal aufzufassen

Fig. 1. ^1H -Kernresonanzspektren der Verbindungen **1a–1d**Freie Valenzstriche am Si bedeuten CH_3

hat als **1a**, in dem ein Chloratom durch einen Cyclodisilazanring ersetzt ist. Wie sehr aber die Lage der $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2$ - und $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen vom Substituenten am 1,3-Silylrest abhängt, wird deutlich an Verbindung **8a**, in der durch Austausch eines Chlors gegen Methyl das Signal der $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe (das in **1a** oberhalb von $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ liegt) nun bei tieferen Feldern erscheint als das der Ring- $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen [chemische Verschiebung τ (in Benzol gegen TMS): $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 9,95, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 9,69, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2$ 9,67].

Im ^1H -Kernresonanzspektrum von **1b** finden sich drei gut aufgelöste Signale, die sich durch ihr Flächenverhältnis von 1:2:4 bei Annahme der 4-Ring-Oligomerenstruktur für **1b**, zwanglos den zwischen zwei Ringen stehenden (mittelständigen) $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -, den $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2$ - und den Ring- $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen (theor. Flächenverhältnis 1:2:4) zuordnen. Für die Struktur eines Bicyclus I, der schon der grossen Ringspannung wegen (koplanare Konfiguration am Stickstoff) unwahrscheinlich erscheint, ergeben sich aus Zahl und Intensität der gefundenen Signale keine Anhaltspunkte.



Freie Valenzstriche am Si bedeuten CH_3

Vier noch recht gut ausgeprägte Signale hat man im Kernresonanzspektrum der Verbindung **1c**. Ihre Intensitätsverhältnisse sind 1:1:1:2, wobei die beiden sich stark überlappenden Absorptionen bei 9,63 und 9,64 τ nicht getrennt integriert, jedoch ihre Flächenverhältnisse als etwa 1:1 abgeschätzt werden können. Von den beiden eng zusammenliegenden Signalen ordnen wir ersteres der Ring- $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe des mittelständigen 4-Rings zu. Keinen Hinweis gibt das Spektrum von **1c** (wie auch die der Verbindungen **1d–1f**) auf eine eventuelle Konfiguration II, für die (bei **1c**) drei Signale mit Intensitäten von 1:2:2 gefordert werden.

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen **1d–1f** (von denen sich ersteres noch in Fig. 1 findet) unterscheiden sich nicht mehr wesentlich voneinander. Während die Protonen der $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe weiterhin als scharfes Singulett erscheinen, werden die Signale der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Einheiten end- und mittelständiger Cyclodisilazanringe in **1d** und höheren Verbindungen auch bei 100 MHz nicht mehr aufgelöst. Letztere kommen als ausgeprägte Schulter auf der Seite höherer Feldstärken. Die Lage der Signale, die sich von **1a–1d** in charakteristischer Weise nach niederen Feldern verschoben hatte, bleibt – ebenso wie ihre Zahl – konstant. Ab **1d** findet sich im Bereich 9,75 bis 9,85 τ ein Multiplett, dessen Realität noch nicht feststeht.

Die Ergebnisse der Protonenresonanzspektren der Verbindungen **1a–1f** und **3a–3c** sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Zum Reaktionsmechanismus

Der Verlauf der solvolytischen Spaltungsreaktionen von Hexamethylcyclotrisilazan (HCTS) mit Dimethyldichlorsilan, die zu **1a** und den Oligomeren **1b–1f** führen, ist undurchsichtig, lässt sich aber durch quantitative gas-chromatographische Erfassung während der Reaktionen auftretender Produkte bis zu einem gewissen Grade verfolgen. Den einfachsten Fall hinsichtlich Stöchiometrien der Reaktionspartner sowie Reaktions-Endprodukte stellt die *Reaktion von 1 Mol HCTS mit 3 Molen Dimethyldichlorsilan* (Gl. 4) dar, über deren Mechanismus SILBIGER und Mitarb. [5] kürzlich erste Angaben machten.

Er ist weitgehend analog dem am System Nonamethylcyclotrisilazan/3 Dimethyldichlorsilan durch Protonenresonanzmessungen gefundenen [10]. Der primären Aufspaltung von HCTS mit Dimethyldichlorsilan zu 1,7-Dichlor-octamethyltetrasilazan (**4**) bei Temperaturen um 90° schliesst sich dessen Weiterreaktion mit Dimethyl-

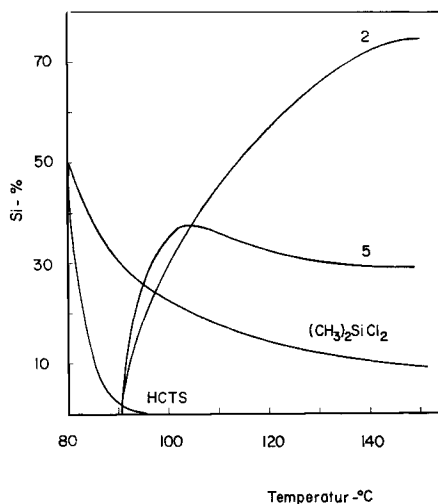
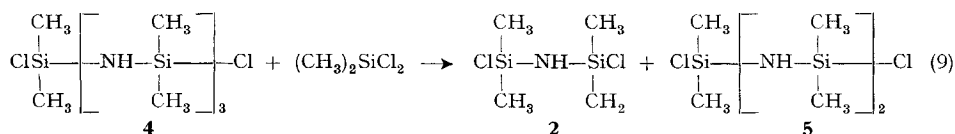
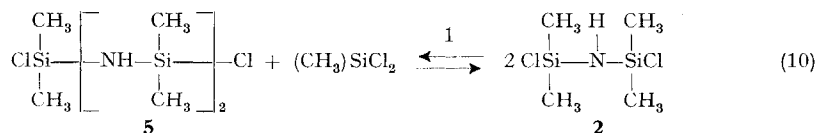


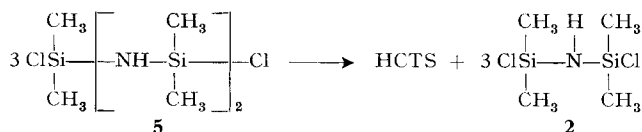
Fig. 2. Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Hexamethylcyclotrisilazan im molaren Verhältnis 3:1



zwischen 1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan (**2**) und 1,5-Dichlor-hexamethyltrisilazan (**5**) zur Einstellung eines Gleichgewichts, dessen Lage (70–80% **2**, bezogen auf Gl. (4)) durch die Siedetemperatur von 143–145°/725 Torr des Substanzgemisches gegeben ist.



Die Konzentrationen an 1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan (**2**), HCTS, **1a** sowie Dimethyldichlorsilan-Verbindungen, die sich an der Kolonne [Autoprep. Modell A 700; Kolonne: Firebrick/Silicon Gum Rubber (Methyl)] nicht verändern, werden direkt nach vorheriger Eichung bestimmt. 1,5-Dichlor-hexamethyltrisilazan (**5**)⁵⁾, das an der Kolonne bei 230° zu etwa 30% nach



⁵⁾ Sdp. 35°/0,01 Torr; C₆H₂₀Cl₂N₂Si₃ (275,4), Ber. C 26,17 H 7,32 Cl 25,72 N 10,17%, Gef. C 26,49 H 7,23 Cl 25,5 N 10,07%; chem. Verschiebung τ (in Benzol gegen TMS): ClSi(CH₃)₂ 9,73, HNSi(CH₃)₂ 9,90; gef. Protonenverh. 6:3.

reagiert und sich damit einer eindeutigen quantitativen Bestimmung entzieht, wird nach Abbruch der Reaktionen bei den jeweiligen Temperaturen entweder direkt nach destillativer Abtrennung oder nach vorheriger Überführung in das 1,5-Bis-diäthylamino-hexamethyltrisilazan⁶⁾ durch Auswiegen bestimmt.

Die Reaktion von HCTS mit 2 Molen Dimethyldichlorsilan ist erwartungsgemäss (zumindest in der Endphase) wenig übersichtlich. Die ersten beiden Reaktionsschritte entsprechen denen der Reaktionen (8) und (9) und führen unter 100° zu 1,7-Dichlor-octamethyltetrasilazan (**4**) und ab 100° Reaktionstemperatur mit dem zweiten Mol Dimethyldichlorsilan zu 1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan (**2**) und 1,5-Dichlor-hexamethyltrisilazan (**5**) (Fig. 3). Ab 160–170° beginnen die Konzentrationen von **2**

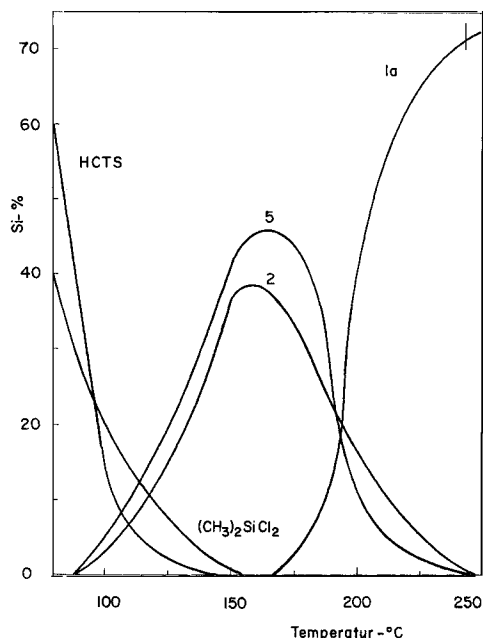


Fig. 3. Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Hexamethylcyclotrisilazan im molaren Verhältnis 2:1

und **5** mit etwa gleicher Geschwindigkeit abzunehmen. Die gleichzeitige, mit dem Auftreten von Ammoniumchlorid gekoppelte Bildung von **1a** lässt die Frage unbeantwortet, ob sich **2** mit **5** zu **1a** umsetzt oder ob beide auf voneinander unabhängigen Wegen zu **1a** reagieren.

Fig. 4 zeigt den Verlauf der Pyrolyse von **2**. Im Temperaturbereich von 150–170° entspricht sie einer Kondensation von **2** zu **5** unter Abspaltung von Dimethyldichlorsilan (Reaktion 1, Gl. (10)). **1a**, das dabei noch nicht gebildet wird, tritt erst auf bei Abnahme der Konzentration an **5**, das damit als noch festlegbare Vorstufe von **1a** angesehen werden kann.

⁶⁾ Sdp. 153°/12 Torr, $n_D^{20} = 1,4498$; $C_{14}H_{40}N_4Si_3$ (348,8), Ber. C 48,21 H 11,56 N 16,06%, Gef. C 48,28 H 11,49 N 15,82%; chem. Verschiebung τ (in Benzol gegen TMS): C–NSi(CH₃)₂ 9,81, HNSi(CH₃)₂ 9,77, CH₃–C–N 9,03, CH₂N 7,23; gef. Protonenverh. 6:3:4:6.

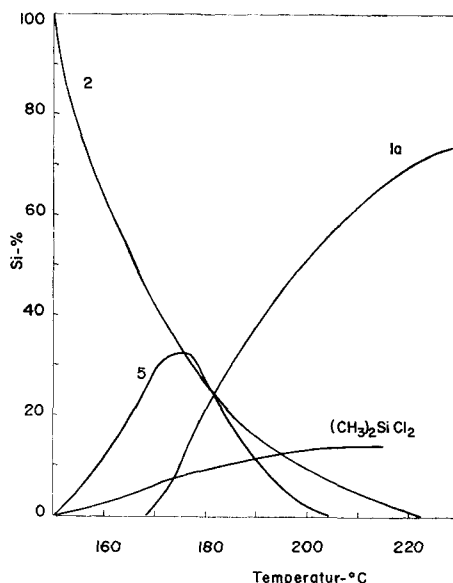
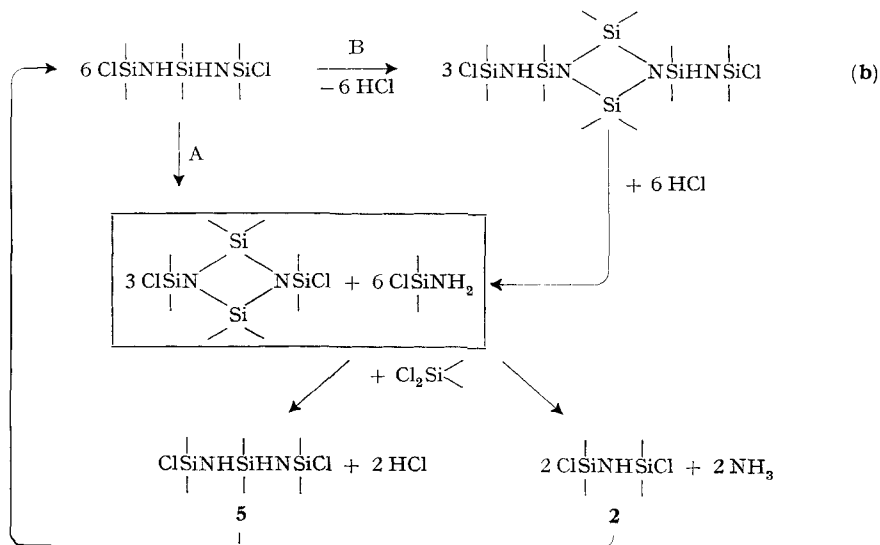


Fig. 4. Pyrolyse von 1,3-Dichlor-tetra-methyldisilazan

Über den Mechanismus der von **5** zu **1a** führenden Reaktion lässt sich keine konkrete Aussage machen. **1a** könnte sich auf zwei übersichtlichen Reaktionswegen A und B aus **5** bilden (Reaktionsschema): durch (im einfachsten Falle intramolekulare) Wasserstoff-Wanderung (A) oder über die Abspaltung von Chlorwasserstoff, Bildung eines Zwischenproduktes (**b**) und dessen Weiterreaktion mit HCl zu **1a** (B). Auf beiden Wegen werden die selben Endprodukte gebildet.

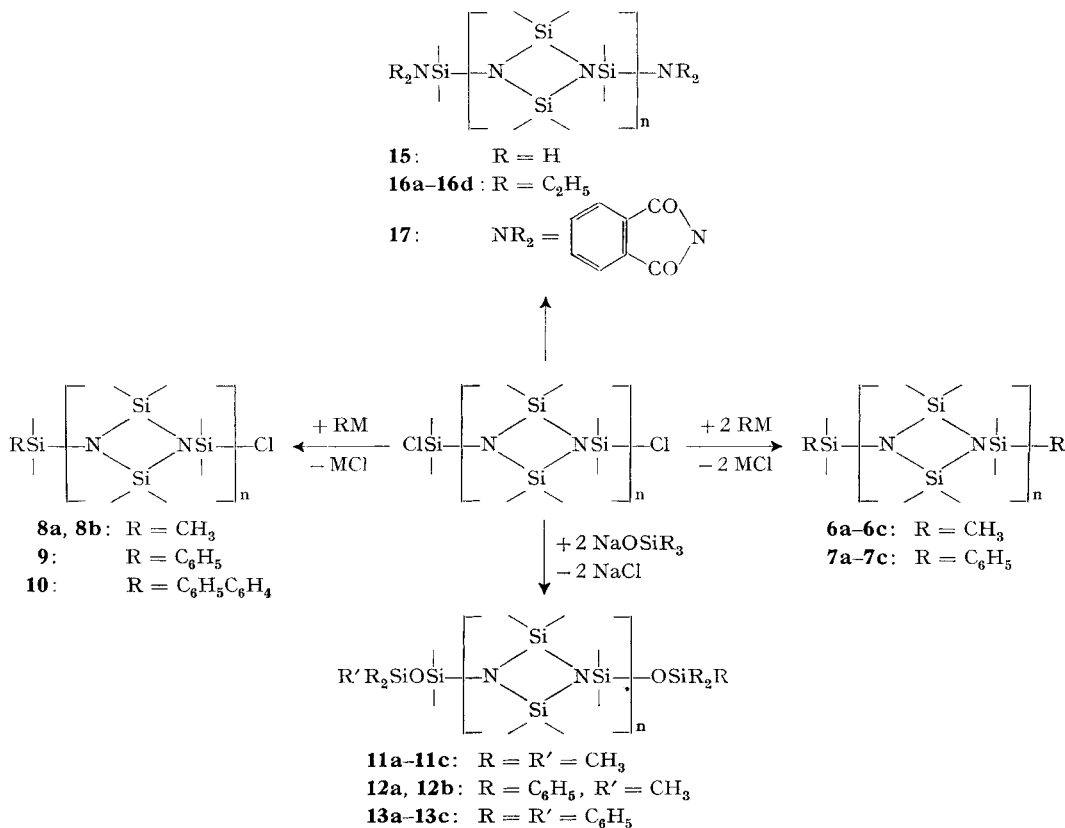


Freie Valenzstriche am Si bedeuten CH_3

Reaktionen α,ω -dimethylchlorsilylierter Cyclodisilazane

In den chlorfunktionellen monomeren bis oligomeren **1** wird das *Halogen* durch Grignardierung oder mittels Metallorganyl *leicht gegen Methyl (6a–6c) oder Phenyl (7a–7c) ausgetauscht*. Der Ersatz nur eines Chlors ist durch Wahl entsprechender Umsetzungsverhältnisse ebenfalls möglich (Verbindungen **8a**, **8b**, **9** und **10**). Ersatz des Chlors durch Triorganosiloxy-Reste erfolgt zweckmässig durch die Umsetzung der entsprechenden Natrium-triorganosilanolate mit **1**. Die α,ω -trimethylsiloxy-(**11a–11c**) und z. T. methyl-diphenyl-siloxy-substituierten Verbindungen (**12a**) sind flüssig, **13a–13c** mit Triphenylsiloxygruppen fest, wobei die Verbindungen mit ungeradem n kristallin, die mit geradem n wachsartig anfallen.

Umsetzungen von **1** mit Ammoniak, Aminen oder auch Amidinen führt zu **14**, **15**, **16a–16d** und **17**. Die Verbindungen **15** und **16a–16d** werden unter Abspaltung von NH_3 bzw. Diäthylamin mit Bis-phenolen oder difunktionellen Silanolen zu Polymeren mit Cyclodisilazan-Struktur polykondensiert [2].



Freie Valenzstriche am Si bedeuten CH_3

Die physikalischen Daten der dargestellten Verbindungen sowie deren Analysen finden sich in den Tabellen 3 und 4.

Tabelle 3. *Physikalische Daten der Verbindungen 6–17*

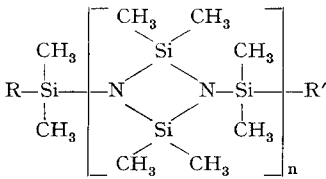
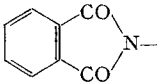
					
Verb.	Nr.	<i>n</i>	Sdp./Torr	Smp.	<i>n</i> _D ^t
R = R' = CH ₃	6a	1	85°/7	39°	1,4237 ⁴⁵
	6b	2	104°/0,005	20°	1,4553 ²⁰
	6c	3	169°/0,005	100°	—
R = R' = C ₆ H ₅	7a	1	133°/0,03	62°	—
	7b	2	185°/0,005	—	1,5093 ²⁰
	7c	3	275°/0,02	—	1,535 ⁵⁰
R = CH ₃ , R' = Cl	8a	1	103°/12	52°	—
	8b	2	121°/0,005	28°	—
R = C ₆ H ₅ , R' = Cl	9	1	109°/0,3	—	1,4892 ²⁰
R = <i>p</i> -C ₆ H ₅ · C ₆ H ₄ , R = Cl	10	1	165°/0,005	49°	—
R = R' = (CH ₃) ₃ SiO	11a	1	105°/1	12°	1,4227 ²⁰
	11b	2	146°/0,005	3°	1,4425 ²⁰
	11c	3	205°/0,01	18°	1,4581 ²⁰
R = R' = CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ SiO	12a	1	226°/0,01	—	1,5338 ²⁰
	12b	2	274°/0,001	39°	1,5219 ²⁰
R = R' = (C ₆ H ₅) ₃ SiO	13a	1	—	189–191°	—
	13b	2	320–330°/0,002	95° (Erw.-P.)	—
	13c	3	—	160°	—
R = C ₆ H ₅ , R' = NH ₂	14	1	87°/0,005	—	1,4880 ²⁰
R = R' = NH ₂	15	1	108°/12	36°	—
R = R' = N(C ₂ H ₅) ₂	16a	1	164°/12	7–8°	1,4584 ²⁰
	16b	2	152°/0,01	ca. – 2°	1,4675 ²⁰
	16c	3	224°/0,01	65°	—
	16d	4	280°/0,005	91°	—
R = R' = 	17	1	—	148°	—

Tabelle 4. *Analysendaten der Verbindungen 6–17^a)*

Verb. Nr.	Summenformel	Mol.- Gew. ^{b)}	C %	H %	N %
6a	C ₁₀ H ₃₀ N ₂ Si ₄	Ber. 290,7	41,37	10,40	9,65
		Gef. 294	41,70	10,48	9,57
6b	C ₁₆ H ₄₈ N ₄ Si ₇	Ber. 493,2	38,96	9,81	11,36
		Gef. 481	38,78	9,80	11,43
6c	C ₂₂ H ₆₆ N ₆ Si ₁₀	Ber. 695,7	37,98	9,56	12,08
		Gef. 688	38,05	9,51	12,38
7a	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ Si ₄	Ber. 414,9	57,90	8,26	6,75
		Gef. 390	57,53	8,01	6,73

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	Summenformel	Mol.- Gew. ^{b)}	C %	H %	N %
7b	$C_{26}H_{52}N_4Si_7$	Ber. 617,4	50,58	8,49	9,08
		Gef. 596	50,35	8,60	9,15
7c	$C_{32}H_{70}N_6Si_{10}$	Ber. 819,9	46,88	8,61	10,25
		Gef. 793	46,99	8,35	10,13
8a	$C_9H_{27}ClN_2Si_4$	Ber. 311,1	34,74	8,75	9,00 ^{c)}
		Gef. 315	34,58	8,74	9,05
8b	$C_{15}H_{45}ClN_4Si_7$	Ber. 513,6	35,08	8,83	10,91 ^{d)}
		Gef. 495	35,34	8,69	10,82
9	$C_{14}H_{29}ClN_2Si_4$	Ber. 373,2	45,05	7,83	7,51 ^{e)}
		Gef. 339	45,32	7,77	7,63
10	$C_{20}H_{33}ClN_2Si_4$	Ber. 449,3	53,46	7,40	6,23 ^{f)}
		Gef. 431	53,22	7,31	6,12
11a	$C_{14}H_{42}N_2O_2Si_6$	Ber. 439,0	38,30	9,64	6,38
		Gef. 410	38,32	9,59	6,41
11b	$C_{20}H_{60}N_2O_2Si_9$	Ber. 641,5	37,44	9,43	8,73
		Gef. 621	37,79	9,23	9,18
11c	$C_{26}H_{78}N_6O_2Si_{12}$	Ber. 844	37,00	9,31	9,96
		Gef. 817	36,98	9,22	10,03
12a	$C_{34}H_{50}N_4O_2Si_6$	Ber. 687,3	59,41	7,33	4,08
		Gef. 659	59,32	7,41	4,29
12b	$C_{40}H_{68}N_4O_2Si_9$	Ber. 889,8	53,99	7,70	6,30
		Gef. 863	54,44	7,40	6,81
13a	$C_{44}H_{54}N_2O_2Si_6$	Ber. 811,5	65,13	6,71	3,45
		Gef. 793	65,38	6,55	3,55
13b	$C_{50}H_{72}N_4O_2Si_9$	Ber. 1014,0	59,23	7,16	5,53
		Gef. 937	59,53	6,96	5,86
13c	$C_{56}H_{90}N_6O_2Si_{12}$	Ber. 1217,1	55,26	7,45	6,90
		Gef. 1193	55,07	7,18	6,89
14	$C_{14}H_{31}N_3Si_4$	Ber. 353,8	47,53	8,83	11,88
		Gef. 352	47,44	8,31	11,91
15	$C_8H_{28}N_4Si_4$	Ber. 292,7	32,83	9,64	19,14
		Gef. 299	32,94	9,42	19,05
16a	$C_{16}H_{44}N_4Si_4$	Ber. 404,9	47,46	10,95	13,84
		Gef. 389	47,46	10,38	14,16
16b	$C_{22}H_{62}N_6Si_7$	Ber. 607,4	43,50	10,29	13,84
		Gef. 597	43,42	10,14	13,41
16c	$C_{28}H_{80}N_8Si_{10}$	Ber. 809,9	41,52	9,99	13,84
		Gef. 788	41,32	10,03	13,51
16d	$C_{34}H_{98}N_{10}Si_{13}$	Ber. 1012,4	40,34	9,75	13,84
		Gef. —	40,12	9,68	13,69
17	$C_{24}H_{32}N_4O_4Si_4$	Ber. 552,9	52,14	5,83	10,13
		Gef. 515	52,39	5,61	10,38

a) Ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium ILSE BEETZ, Kronach (Ofr.), Deutschland.

b) Kryoskopisch in Benzol. c) Cl: Ber. 11,4%, gef. 11,63%.

d) Cl: Ber. 6,93%, gef. 6,82%.

e) Cl: Ber. 9,5%, gef. 8,24%.

f) Cl: Ber. 7,89%, gef. 6,95%.

Den Herren A. WENGER und H. U. KELLENBERGER habe ich für ihre tatkräftige Mitarbeit bei der Durchführung der Experimente, Herrn F. BANGERTER für die Aufnahme der Kernresonanzspektren zu danken.

Experimenteller Teil

Dimethyldichlorsilan⁷⁾, Methyl-diphenyl- und Triphenyl-chlorsilan⁸⁾ bezogen wir durch den Handel. Trimethyl- [11], Methyl-diphenyl- [12] und Triphenyl-silanol [13] sowie deren Natriumsalze: Trimethylsilanolat [14], Methyl-diphenyl-silanolat (analog [14], mit anschliessender Rekristallisation aus Toluol), Triphenylsilanolat [15], wurden ebenso wie Hexamethylcyclotrisilazan [16] nach bekannten Verfahren gewonnen.

1. *Darstellung von 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan (1a)*. – Nach Reaktion Gl. (1): 43,9 g (0,2 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan in 100 ml Hexan werden mit 0,4 Mol *n*-Butyllithium in 400 ml Hexan umgesetzt, nach 1stdg. Kochen der Suspension mit 77,4 g (0,6 Mol) Dimethyldichlorsilan versetzt, das Gemisch in einen Autoklaven umgefüllt und 5–6 Std. auf etwa 180° erhitzt. LiCl (16,7 g) wird abfiltriert und nach Einengen der Lösung der Rückstand fraktioniert. Nach Entfernen von **2** (Sdp.₇₅ 103–105°) werden 51,8 g (77,9% d. Th., bezogen auf Gl. (1)) **1a** erhalten.

Nach Reaktion Gl. (2): Nach Zusatz von 1–2 g NH₄Cl werden 224 g (1,1 Mol) 1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan (**2**) während 45 Std. unter langsamem Überleiten von Stickstoff pyrolysiert. Die Siedetemperatur steigt während dieser Zeit von 143 bis auf 235° an, und es bilden sich 13,1 g NH₄Cl. Durch Destillation werden 128,6 g (70%)⁹⁾ **1a** gewonnen.

Nach Reaktion Gl. (3): 24,3 g (0,12 Mol) 1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan (**2**) und 14,3 g (0,14 Mol) Triäthylamin werden in einem Bombenrohr während 3 Std. auf der in nachstehender Tabelle angegebenen Temperatur gehalten. Nach Öffnen des Reaktionsrohres, Versetzen des Reaktionsgutes mit Hexan und Filtrieren des Aminhydrochlorids wird **1a** in den in der Tabelle angegebenen Ausbeuten erhalten.

Nach Reaktion Gl. (5): In gleicher Weise erhitzt man 21,9 g (0,1 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan, 38,7 g (0,3 Mol) Dimethyldichlorsilan und 36,4 g (0,36 Mol) Triäthylamin 3 Std. in einem Autoklaven. Reaktionstemperaturen und Ausbeuten an **1a** finden sich in der Tabelle.

Temperatur °C	150	170	190	210
Ausbeute 1a (%), Reakt.-Gl. (3)	28,4	82,7	84,3	69,4
Ausbeute 1a (%), Reakt.-Gl. (5)	28,0	83,4	84,5	69,5

Nach Reaktion Gl. (6): 219 g (1 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan und 258 g (2 Mol) Dimethyldichlorsilan werden in einem Kolben mit in die Flüssigkeit eintauchendem Thermometer so lange unter Rückfluss gekocht (13–15 Std.), bis die Temperatur des Kolbeninhalts etwa 240° erreicht. Bei 150–160° tritt NH₄Cl auf (30,6 g = 0,57 Mol), das sich an den kälteren Teilen der Apparatur absetzt. Die Destillation des öligen Reaktionsproduktes (419,3 g) liefert in den Siedebereichen: 70–104°/12 Torr: 58,3 g (11,6%) **2**; 104–124°/12 Torr: 291,9 g (70,4%) **1a**; 80–94°/0,04 Torr: 12,3 g (3%) **3a**; 116–118°/0,05 Torr: 24,6 g (6,3%) **1b**; und 118–250°/0,05 Torr: 22,2 g Oligomeren-gemisch⁹⁾.

2. *Darstellung der α,ω -dimethylchlorsilylierten Cyclodisilazane 1b–1f*. Wie vorstehend beschrieben, werden 219 g (1 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan und 129 g (1 Mol) Dimethyldichlorsilan zusammen längere Zeit gekocht. Nach Abbruch der Reaktion entfernt man das Ammoniumchlorid und arbeitet das Oligomeregemisch durch Destillation auf. Über Reaktionsdauer, erreichte Endtemperatur, Menge NH₄Cl sowie Siedebereich und Ausbeuten an Oligomeren bei verschiedenen Versuchen orientiert die Tabelle 5.

Die weitere Reinigung der Oligomeren erfolgt durch nochmalige Destillation der einzelnen Fraktionen. Die Verbindungen **3b** und **3c** isolierten wir aus den Nachläufen der Destillationen von **1b** und **1c** durch dreimalige sehr sorgfältige Fraktionierung.

⁷⁾ FLUKA AG, Chemische Fabrik, Buchs SG, Schweiz.

⁸⁾ PENINSULAR CHEMRESEARCH INC., Gainesville, Florida, USA.

⁹⁾ Die Ausbeuten sind auf eingesetztes Silicium bezogen.

Tabelle 5. Darstellung α,ω -dimethylchlorsilyl-substituierter Cyclosilazane **1a–1f**

Reaktions- zeit [Std.]	End- tempe- ratur [°C]	NH ₄ Cl [g]	Ausbeute-g (%) ^{a)} Verb. Nr. Siedebereich bei 0,005 Torr						Rück- stand
			1a	1b	1c	1d	1e	1f	
			< 90°	90–150°	150–220°	220–270°	270–300°	300–330°	
6	285	32,8	104,3 (32,5)	107,3 (35,3)	32,0 (10,8)	36,4 (12,6)	16,4 (5,7)	4,3 (1,5)	5,7
11	292	36,9	96,0 (29,0)	104,7 (34,5)	37,2 (12,7)	35,9 (12,4)	18,2 (7,3)	6,1 (2,1)	4,5
18	314	39,3	53,8 (16,2)	89,5 (29,4)	50,0 (17,0)	41,2 (14,3)	36,3 (12,7)	18,4 (6,5)	3,9
45	334	42,5	36,0 (10,9)	55,9 (18,3)	52,5 (17,8)	46,5 (16,1)	38,0 (13,3)	24,1 (8,5)	7,0

a) Der Zahlenwert der Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Si) der ersten beiden Versuche ist bei **1a**, **1b** und **1c** die Summe aus **1** und **3a**, **3b** und **3c** (1–3%).

3. *Methylierung und Phenylierung der Verbindungen 1a–1c.* Zur *Methylierung* von **1a–1c** werden diese in 150–200 ml Diäthyläther gelöst, zur 2–3fachen Menge des zur vollständigen *Methylierung* erforderlichen Methylmagnesiumbromids gegeben, 20 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, anschliessend 4–5 Std. gekocht, durch Zugabe von Trimethylchlorsilan überschüssige GRIGNARD-Verbindung inaktiviert und nach dem Abkühlen des Ansatzes die Magnesiumsalze durch weitgehendes Abdestillieren des Äthers, Aufnehmen des Rückstandes mit Hexan und Filtrieren abgetrennt. Die Reinigung der Verbindungen erfolgt durch Destillation über eine Drehbandkolonne. Es werden erhalten: aus 198,9 g (0,6 Mol) **1a**: 149,5 g (85,6%) **6a** sowie 12,1 g **8a**; aus 62,9 g (0,12 Mol) **1b**: 47,1 g (81,2%) **6b** sowie 5,2 g **8b**; aus 73,7 g (0,1 Mol) **1c**: 57,6 g (83%) **6c**.

Die *Phenylierung* erfolgt durch Zutropfen von **1a–1c** (gelöst in jeweils 20–40 ml Toluol) zu einer frisch bereiteten Phenylnatrium-Suspension (molares Umsetzungsverhältnis 1:2). Die Temperatur sollte dabei 40° nicht übersteigen. Es wird 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend nach 2stdg. Kochen das NaCl abfiltriert. Es werden isoliert: aus 33,1 g (0,1 Mol) **1a** 30,2 g (72,8%) **7a**; aus 21,4 g (0,04 Mol) **1b** 14,3 g (59%) **7b**; aus 22,1 g (0,03 Mol) **1c** 12,3 g (50%) **7c**.

Bei der Umsetzung von 66,2 g (0,2 Mol) **1a** mit 0,2 Mol Phenylnatrium (oder mit Phenylmagnesiumbromid im Verhältnis 1:1) werden nach üblicher Aufarbeitung 50,4 g (63,5%) (aus der Grignardierung sind es 26,9 g = 36,1%) an **9** erhalten.

Darstellung der Verbindung 10: Zu einer Suspension von 0,104 Mol 4-Natriumbiphenyl (aus 4,8 g Natrium und 44,4 g 4-Brombiphenyl in 120 ml Toluol) werden 34,6 g (0,104 Mol) **1a** in 20 ml Toluol gegeben, die Mischung während 12 Std. bei 35–40° gerührt und nach Zugabe weiterer 300 ml Toluol 1 Std. gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Es werden 24,3 g (51,9%) des schmalartigen, leicht gelblichen **10** isoliert.

4. *Darstellung der α,ω -trimethyl-, methyldiphenyl- und triphenyl-siloxy-substituierten Verbindungen 11a–11c, 12a, 12b und 13a–13c:* **1a–1c** löst man in etwa 80–120 ml Xylol und kocht mit der berechneten Menge des jeweiligen Natriumsilanolats drei Std. unter Rückfluss. NaCl wird abfiltriert und die Verbindungen destillativ (**11a–11c**, **12a**, **12b** und **13b**) oder durch Rekristallisation (**13a**, **13c**) gereinigt.

11a: 16,6 g (0,05 Mol) **1a**, 13,2 g (0,1 Mol) Natriumtrimethylsilanolat; Ausbeute 17,2 g (78,4%).

11b: 26,7 g (0,05 Mol) **1b**, 11,2 g (0,1 Mol) Natriumtrimethylsilanolat; Ausbeute 21,9 g (68,5%).

11c: 27,2 g (0,027 Mol) **1c**, 6,0 g (0,054 Mol) Natriumtrimethylsilanolat; Ausbeute 20,4 g (89%).

12a: 8,3 g (0,025 Mol) **1a**, 11,8 g (0,05 Mol) Natrium-methyl-diphenyl-silanolat; Ausbeute 11,5 g (67,1%).

12b: 25,1 g (0,047 Mol) **1b**, 22,5 g (0,095 Mol) Natrium-methyl-diphenyl-silanolat; Ausbeute 28,6 g (68,5%).

13a: 8,3 g (0,025 Mol) **1a**, 14,9 g (0,05 Mol) Natriumtriphenylsilanolat; Ausbeute 17,3 g (85%). Rekrystallisiert aus Cyclohexan.

13b: 13,4 g (0,025 Mol) **1b**, 14,9 g (0,05 Mol) Natriumtriphenylsilanolat; Ausbeute 16,6 g (65,4%).

13c: 18,4 g (0,025 Mol) **1c**, 14,9 g (0,05 Mol) Natriumtriphenylsilanolat; Ausbeute 26,9 g (89%). Nach vollständigem Entfernen des Xylols im Hochvakuum werden die wachsartigen Kristalle in Hexan gelöst, unlösliches Hexaphenyldisiloxan abfiltriert, das Filtrat stark eingengt und **13c** aus tiefsiedendem Petroläther (30–45°) rekrystallisiert.

5. *Darstellung der Verbindungen 14–17*. Die Ammonolyse von **1a** und **9** wird in Hexan bei 50–60° ausgeführt. Nach dem Abtrennen des Hydrochlorids werden die Verbindungen destilliert.

14: 15,9 g (0,043 Mol) **9** in 400 ml Hexan; Ausbeute 14,1 g (93,4%).

15: 33,1 g (0,1 Mol) **1a** in 300 ml Hexan; Ausbeute 23,9 g (82,1%).

Zur Darstellung der Verbindungen **16a–16d** durch Umsetzung von **1a–1d** mit Diäthylamin; vgl. XII. Mitt. [2].

17 wird durch Kochen einer Lösung von 20,2 g (0,05 Mol) **16a** mit 14,7 g (0,1 Mol) Phthalimid in 100 ml Xylol während 3–4 Std. erhalten. Das gebildete Diäthylamin wird quantitativ erfasst. Der Umsatz beträgt 97%. Nach völliger Entfernung des Xylols rekrystallisiert man die verbleibenden leicht gelblichen Kristalle aus Hexan. Ausbeute 26,7 g (95,5%).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XIV. (vorläufige) Mitt.: W. FINK, *Helv. 51*, 978 (1968).
 - [2] XII. Mitt.: W. FINK, *Helv. 51*, 954 (1968).
 - [3] P. GEYMAYER & E. G. ROCHOW, *Angew. Chem.* **77**, 618 (1965); U. WANNAGAT, *Pure appl. Chemistry* **13**, 263 (1966).
 - [4] L. W. BREED, W. L. BUDE & R. L. ELLIOTT, *J. Organometal Chemistry* **6**, 676 (1966).
 - [5] J. SILBIGER, J. FUCHS & N. GESUNDHEIT, *Inorg. Chemistry* **6**, 399 (1967).
 - [6] MONSANTO COMPANY, St. Louis, Mo. Deutsches Bundes-Pat. Nr. 1187615 (1965) (Erf. W. FINK).
 - [7] H. KRIEGSMANN & G. ENGELHARDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **310**, 100 (1961).
 - [8] J. SILBIGER & J. FUCHS, *Inorg. Chemistry* **4**, 1371 (1965); U. WANNAGAT, P. GEYMAYER & E. BOGUSCH, *Mh. Chem.* **95**, 801 (1964).
 - [9] XVI. Mitt.: W. FINK, *Helv. 51*, soll demnächst erscheinen, (1968).
 - [10] J. R. VAN WAZER & K. MOEDRITZER, *J. chem. Physics* **41**, 3122 (1964).
 - [11] L. BIRKOFER, A. RITTER & H. DICKOPP, *Chem. Ber.* **96**, 1473 (1963).
 - [12] W. H. DAUDT & J. F. HYDE, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 386 (1952).
 - [13] H. MARSDEN & F. S. KIPPING, *J. chem. Soc.* **93**, 198 (1908).
 - [14] W. S. TATLOCK & E. G. ROCHOW, *J. org. Chemistry* **17**, 1555 (1952).
 - [15] N. S. NAMETKIN, A. V. TOPCIEV & F. F. MACUS, *Doklady Akad. Nauk SSSR* [2] **83**, 705 (1952).
 - [16] S. D. BREWER & C. P. HABER, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3888 (1948).
-