

Zur Kenntnis von Si–N-Ringsystemen mit N–N-Baugruppen

Von F. HÖFLER und D. WOLFER¹⁾

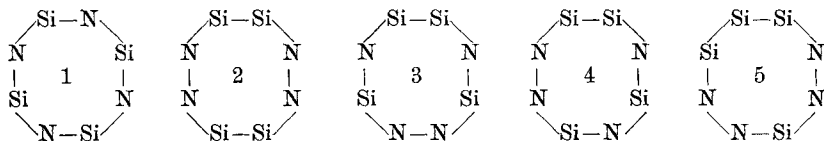
Graz (Österreich), Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

Inhaltsübersicht. 1,2-Dichlortetramethyldisilan bildet mit 1,2-Dimethylhydrazin unter Ringschlußbedingungen das neue Si_4N_4 -Ringsystem Dodekamethyl-1,2,5,6-tetrasil-3,4,7,8-tetraza-cyclooctan (**I**), mit 1,2-Dilithium-1,2-dimethylhydrazid jedoch unter Spaltung der Si–Si-Bindung Oktamethyl-1,4-disila-2,3,5,6-tetraza-cyclohexan (**II**).

On Si–N-Ring Compounds Containing N–N-Groups

Abstract. 1,2-Dichlorotetramethyldisilane reacts with 1,2-dimethylhydrazine to give Dodekamethyl-1,2,5,6-tetrasil-3,4,7,8-tetraza-cyclooctane (**I**), a new cyclo- Si_4N_4 isomer, and with 1,2-dilithium-1,2-dimethylhydrazide to Octamethyl-1,4-disila-2,3,5,6-tetraza-cyclohexane (**II**), respectively.

Für achtegliedrige, aus je vier Silicium- und Stickstoffatomen aufgebaute Ringsysteme lassen sich fünf stabile Isomere anschreiben:



Typ 1 („Cyclotetrasilazan“) ist gut bekannt. Cyclotetrasilazane und die entsprechenden sechsgliedrigen „Cyclotrisilazane“ waren die ersten SiN-Ringverbindungen überhaupt²⁾. Die Substituenten am Silicium und am Stickstoff sind vielfach variiert worden^{3–6)}, doch ist das permethylierte Derivat, Dodekamethylcyclotetrasilazan (F. 258–261 °C), erst relativ spät

¹⁾ Mit Auszügen aus der Diplomarbeit D. WOLFER, TH Graz 1970.

²⁾ S. D. BREWER u. C. P. HABER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3888 (1948).

³⁾ W. FINK, Angew. Chem. **78**, 803 (1966).

⁴⁾ U. WANNAGAT, Pure Appl. Chem. **13**, 263 (1966).

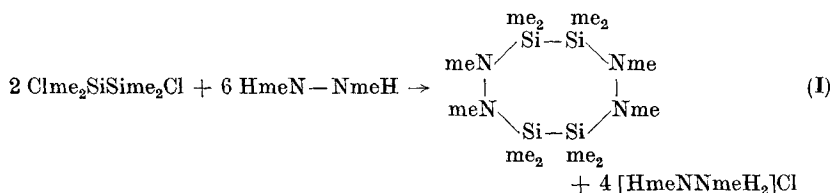
⁵⁾ U. WANNAGAT, R. BRAUN u. L. GERSCHLER, Z. anorg. allg. Chem. **381**, 168 (1971).

⁶⁾ U. WANNAGAT u. L. GERSCHLER, Z. anorg. allg. Chem. **383**, 249 (1971).

beschrieben worden⁷⁾. Die kürzlich im Arbeitskreis WANNAGAT⁸⁾ durchgeführte Synthese von Dodekamethyl-1,2,4,7-tetrasil-3,5,6,8-tetraza-cyclo-oktan, eines Vertreters von Typ 3, hat uns veranlaßt, über einige unserer früheren Experimente zur Darstellung des Typs 2 zu berichten. Die Gerüste 4 und 5 sind noch unbekannt.

Dodekamethyl-1,2,5,6-tetrasil-3,4,7,8-tetraza-cyclo-oktan und Oktamethyl-1,4-disila-2,3,5,6-tetraza-cyclohexan

Dodekamethyl-1,2,5,6-tetrasil-3,4,7,8-tetraza-cyclo-oktan (**I**), die erste Verbindung des Strukturtyps 2, entstand aus 1,2-Dichlortetramethyldisilan und 1,2-Dimethylhydrazin unter Einhaltung des Verdünnungsprinzips gemäß



Die Verwendung von Triäthylamin als HCl-Akzeptor führte auf schwer aufarbeitbare ölige Produkte. Setzte man die Hydrazinkomponente als 1,2-Dilithiumsalz, LimeN—NmeLi, ein, so trat vollständige Spaltung der Si—Si-Bindungen ein. Eine gaschromatographische Auftrennung des komplexen Reaktionsgemisches ergab Oktamethyl-1,4-disila-2,3,5,6-tetraza-cyclohexan (**II**) als Hauptprodukt.



Verbindung **II** ist von WANNAGAT und SCHLINGMANN⁸⁾ durch gezielte Synthese aus Dihalogensilan und Hydrazin dargestellt worden, tritt in kleineren Mengen aber auch bei anderen Ringsynthesen auf.

I (F. 272°C) und **II** (F. 33°C) sind farblose, kristalline Substanzen, die sich in allen inerten organischen Lösungsmitteln gut lösen und an feuchter Luft unter teilweiser Hydrolyse schmierig werden. Mit starken Oxidantien reagieren sie heftig bis explosionsartig⁹⁾.

Die Achtringstruktur der Verbindung **I** wurde über das Massenspektrum bestätigt, dessen stärkste Peaks das Molekülion M⁺ bei 348 (Intensi-

⁷⁾ U. WANNAGAT, R. BRAUN, L. GERSCHLER u. H. J. WISMAR, J. organometallic Chem. [Lausanne] **26**, 321 (1971).

⁸⁾ U. WANNAGAT u. M. SCHLINGMANN, Z. anorg. allg. Chem. **406**, 7 (1974).

⁹⁾ U. WANNAGAT u. F. HÖFLER, Mh. Chem. **97**, 1157 (1966).

tät 90) und ein Ion $(M/2)^+$ bei 174 (Intensität 100) waren; letzteres entsteht durch gleichzeitige Spaltung der beiden SiSi-Bindungen des Ringes.

Das Protonenresonanzspektrum des Sechsringes **II** (Cyclohexanlösung) zeigt die beiden erwarteten Signale von gleicher Intensität bei $\tau = 7,44$ ppm (NCH_3) und 10,00 ppm (SiCH_3). Der achtegliedrige Ring **I** weist hingegen in allen verwendeten Lösungsmitteln drei gleich starke Signale bei $\tau = 7,40$ ppm (NCH_3), 9,86 und 9,98 ppm (SiCH_3) auf. Die Aufspaltung des Si-Methylsignals bleibt auch bei Erwärmen der Xylol-Lösung auf 90–100°C unverändert; sie dürfte konformativ bedingt sein, da das Kalottenmodell in einer sehr kompakten Anordnung der Methylgruppen vier eher periphere äquatoriale und vier stärker von den NCH_3 -Gruppen beeinflusste achsiale Si— CH_3 -Gruppen erkennen läßt.

In den Schwingungsspektren (s. Experimentelles) sollen die in ihrer Lage weithin gleichbleibenden Substituentenschwingungen nicht weiter diskutiert werden. Auf die Kopplung von NN- und NC-Valenzschwingungen der Hydrazingruppe ($950\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) und von SiC- und SiN-Valenzschwingungen ist bereits in vorangegangenen Arbeiten hingewiesen worden^{10–12}). Auch die Zuordnung der charakteristischen Gerüstvalenzschwingungen kann sich auf diese Untersuchungen stützen. Der Achtring **I** besitzt eine gleichphasige und eine gegenphasige SiSi-Valenzschwingung bei 362 bzw. 451 cm^{-1} , wobei die letztere im Bereich der CNN-Deformationsschwingungen liegt. Die RAMAN-Linie bei 588 cm^{-1} ordnen wir der totalsymmetrischen SiN-Valenzschwingung zu. Die drei übrigen SiN-Valenzschwingungen sowie die SiC-Valenzschwingungen, die zum Teil zufällig entartet sind, befinden sich zwischen 600 und 800 cm^{-1} . Die stärkste RAMAN-Linie des Sechsringes **II** bei 521 cm^{-1} ist als gleichphasige SiN-Valenzschwingung $\nu_s \text{ SiN}_2$ anzusprechen. Die gleichrassige $\nu_s \text{ SiC}_2$ liegt bei 686 cm^{-1} . Im Bereich der Gerüstdeformationsschwingungen ($<300\text{ cm}^{-1}$) kann eine Zuordnung nach charakteristischen Gruppenfrequenzen wegen der starken Kopplung der zahlreichen Deformationskoordinaten nicht gegeben werden.

Experimentelles

Dodekamethyl-1,2,5,6-tetrasila-3,4,7,8-tetraza-cyclooktan (**I**). Zu 12,5 g (0,208 Mol) 1,2-Dimethylhydrazin, gelöst in 250 ml abs. Äther, werden im Laufe von 2 Std. unter Rühren 15 g (0,080 Mole) 1,2-Dichlortetramethyldisilan, gelöst in 250 ml abs. Äther, zugetropft. Nach mehrstündigem Rühren wird 1 Std. zum Rückfluß erhitzt, von etwa 13 g Hydraziniumchloridniederschlag (bestehend aus Mono- und Dihydrochlorid, fallweise mit eingeschlossenen Hydrazinanteilen) abfiltriert, eingeeengt und zur Entfernung der Hydrochloridreste nochmals filtriert. Nach Abziehen des Äthers verbleibt ein schwach hellgelbes Öl, das nach längerem Stehen einen farblosen Kristallkuchen von **I** abscheidet. Die Kristalle von **I** werden abgepreßt und durch zweimalige Vakuumsublimation (80°C, 0,2 Torr) gereinigt (Ausbeute 8 g, 57%; F. 272°C).

$\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_4$ (**I**): Si: ber.: 32,21 (gef. Si 32,14); C: 41,33 (40,90); H: 10,40 (10,53); N: 16,06 (15,68)%; MG 348,79 (348).

¹⁰) U. WANNAGAT u. F. HÖFLER, Mh. Chem. **97**, 976 (1966).

¹¹) H. BÜRGER u. F. HÖFLER, Mh. Chem. **97**, 984 (1966).

¹²) E. HENGGE, H. D. PLETKA u. F. HÖFLER, Mh. Chem. **101**, 325 (1970).

Massenspektrum (m/e, Intens.):

348 (90), 333 (18), 261 (10), 246 (22), 232 (10), 225 (22), 217 (25), 174 (100), 159 (36), 147 (18), 116 (22), 73 (90), 60 (15).

Schwingungsspektrum:

IR: 2965 sh, 2945 s, 2890 m, 2847 m, 2778 m, 1465 w, 1400 w, b, 1305 vw, 1244 vs, 1230 sh, 1130 s, 1115 sh, 1065 s, 969 s, 840 sh, 820 vs, 793 s, 776 m, 758 s, 750 sh, 735 s, 688 vw, 666 w, 633 vw, 474 m, 421 m, 391 m, 365 w.

Ra: ($<1500\text{ cm}^{-1}$) 1472 vw, 1417 w, 1244 w, 1059 vw, 979 w, 847 w, 812 vw, 759 m, 734 m, 681 s, 668 s, 626 w, 588 s, 471 w, sh, 451 ms, 424 w, sh, 362 vs, 275 w, 216 sh, 188 vs.

Umsetzung von 1,2-Dichlortetramethyldisilan mit 1,2-Dilithium-1,2-dimethylhydrazid. 10,5 g (0,175 Mol) 1,2-Dimethylhydrazin, gelöst in 300 ml Petroläther, werden in N_2 -Atmosphäre mit einer 20proz. Lösung von n-Butyllithium in Hexan vorsichtig metalliert. Sodann tropft man unter Eiskühlung langsam 32,7 g (0,175 Mol) 1,2-Dichlortetramethyldisilan, gelöst in 400 ml abs. Äther, zu. Nach zweitägigem Rühren kocht man kurz auf, filtriert 13,1 g LiCl ab und zieht die Lösungsmittel am Rotavapor ab. Aus der erhaltenen hellgelben öligen Flüssigkeit werden zwischen 130 und 195°C bei Normaldruck 17 g eines Substanzgemisches herausdestilliert (eine Vakuumdestillation war wegen starken Schäumens nicht durchführbar), etwa 13 g Polymere bleiben zurück. Das Destillat wird einer gaschromatographischen Trennung unterworfen (Säulenfüllung 30% SE 30 auf Chromosorb W) und enthält neben dem Hauptprodukt Oktamethyl-1,4-disila-2,3,5,6-tetraza-cyclohexan (**II**) noch Verbindungen mit $\text{Si}-\text{C}_4\text{H}_9$ -, $\text{Si}-\text{H}$ - und SiOSi -Gruppen. **II** schmilzt bei 33°C; der geringe Unterschied zu dem in⁸⁾ angegebenen F. erklärt sich durch die hohen kryoskopischen Konstanten von SiN-Ringen.

$\text{Si}_2\text{C}_8\text{H}_{24}\text{H}_4$ (**II**): Si: ber.: 24,16 (gef.: 24,38); C: 41,33 (41,20); H: 10,41 (10,15); N: 24,10 (23,66)%; MG 232,48 (219) (ebull., Ae.).

Schwingungsspektrum:

IR: 2973 vs, 2893 s, 2875 s, 2803 s, 1479 m, 1445 m, 1409 vw, 1260 sh, 1251 vs, 1230 sh, 1150 m, 1126 m, 1068 s, 983 s, 831 vs, b, 776 vs, 748 s, 672 w, 634 m, 592 m, 552 vw, 439 s, 415 s, 287 m.

Ra ($<1500\text{ cm}^{-1}$): 1478 m, 1452 m, 1415 m, 1254 w, 1078 vw, 985 w, 839 vw, 775 vw, 752 vw, 686 mp, 675 w, 554 vw, 521 vs, p, 431 w, 395 vw, 286 w, 216 sh, 186 s, 160 sh, 100 sh.

Die verwendeten Geräte waren: AEI Organic MS-20-Massenspektrometer, Perkin-Elmer 221-IR-Spektrometer, Spex-Ramalog (He/Ne-Laseranregung), Jeol-JNM C-60-H-NMR-Gerät, Wilkens-Gaschromatograph Autoprep A 700.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. U. WANNAGAT, TU Braunschweig, für informative Diskussionen, Herrn Prof. Dr. E. HENGGE, TH Graz, für die Unterstützung mit Institutsmitteln und Herrn Doz. Dr. H. STERK, Univ. Graz, für seine Hilfe bei der Aufnahme des Massenspektrums.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1973.

Anshr. d. Verf.: Doz. Dr. F. HÖFLER und Dr. D. WOLFER, Inst. f. Anorg. Chemie d. TH Graz, A-8010 Graz (Österreich), Stremayrgasse 16