

Die Ringsysteme des Cyclo-1,2,4-trisil-3,5-diazans und des Cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazans

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 62. Mitt.)^{1,2}

Von

U. Wannagat³ und O. Brandstätter⁴

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 31. Mai 1966)

1,2-Dichlortetramethylidisilan konnte mit Ammoniak oder Methylamin nach Gl. (2) in Derivate des zuvor unbekanntes Sechsringsystems des Cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazans, mit N,N'-Dilithium-bis(methylamino)dimethylsilan nach Gl. (1) in das neue Fünfringsystem des Cyclo-1,2,4-trisil-3,5-diazans übergeführt werden. Die neu dargestellten Verbindungen wurden über die üblichen physikalischen Daten, IR- und NMR-Spektren sowie analytisch charakterisiert.

We succeeded in preparing the former unknown sixmembered ring system of cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazane by reacting via (2) NH_3 and CH_3NH_2 respectively with 1,2-dichlorotetramethylidisilane, and the five-membered ring system of cyclo-1,2,4-trisil-3,5-diazane by reaction of the latter compound via (1) with N,N'-dilithio-bis(methylamino)dimethylamine. The new compounds have been characterized by their physical and analytical data as well as by their IR- and nmr-Spectra.

Die Chemie der cyclischen Silicium—Stickstoff-Verbindungen beschränkte sich über ein Jahrzehnt und mehr fast ausschließlich auf die

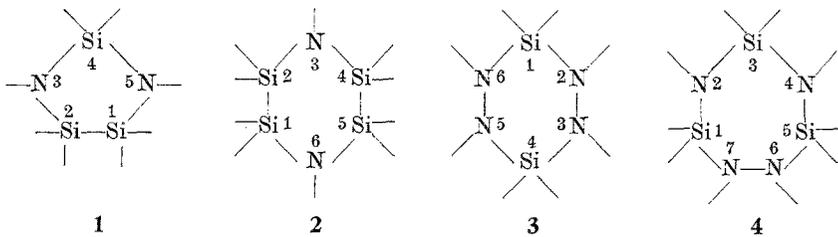
¹ 61. Mitt.: U. Wannagat und F. Höfler, Mh. Chem. **97**, 1159 (1966).

² Vorl. Mitt.: U. Wannagat und O. Brandstätter, Angew. Chem. **75**, 345 (1963); U. Wannagat, Angew. Chem. **76**, 234 (1964).

³ Neue Anschrift: Institut für Anorg. Chemie der Techn. Hochschule, D-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4.

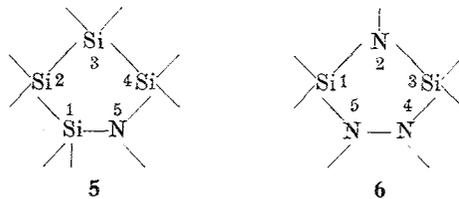
⁴ Auszüge aus der Dissertation O. Brandstätter, Techn. Hochschule Graz, 1964.

Untersuchung der sogenannten Cyclodi-, -tri- und -tetrasilazane $[-R_2Si-NR']_n$ mit $n = 2, 3$ und 4 . Wir hatten uns zum Ziel gesetzt, auch SiN-Ringsysteme mit anderer Ringgröße und Gliedfolge aufzufinden. Nachdem wir bereits ein neues Sechsringsystem Si_2N_4 ⁵ und ein Siebenringsystem Si_3N_4 ⁶ (3 bzw. 4) ausführlicher beschreiben konnten, soll im folgenden über einige Verbindungen der Ringsysteme des Cyclo-1,2,4-trisil-3,5-diazans (1) und des Cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazans (2) berichtet werden.



In der Nomenklatur lehnen wir uns an die allgemeine Bezeichnung Cyclosilazane für SiN-Ringe an, sind jedoch gezwungen, die Stellungen der jeweiligen Atome im Ring wie angeführt zu numerieren, um Verwechslungen auszuschließen. Es erscheint uns sinnvoller, die Position, wie etwa bei Triazolen üblich, vor die jeweiligen Ringatome, nicht aber eingeklammert dahinter zu setzen.

SiN-Fünfringe waren zuvor unbekannt. Erst kürzlich gelang auch die Synthese eines Cyclo-1,2,3,4-tetrasil-5-azans (5)⁷ und eines Cyclo-1,3-disil-2,4,5-triazans (6)⁸.



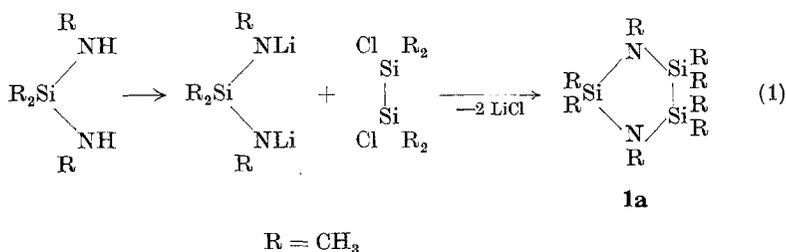
Die Darstellung des Oktamethyl-cyclo-1,2,4-trisil-3,5-diazans (1a) erfolgt über die Stufen

⁵ U. Wannagat und H. Niederprüm, *Angew. Chem.* **70**, 745 (1958); *Z. anorg. allgem. Chem.* **311**, 270 (1961); M. V. George, D. Wittenberg und H. Gilman, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 361 (1959).

⁶ U. Wannagat und E. Bogusch, *J. metallorg. Chem.* (im Druck).

⁷ E. Hengge, R. Petzold und U. Brychey, *Z. Naturforsch.* **20 b**, 397 (1965).

⁸ U. Wannagat und E. Bogusch, *Inorg. nucl. Chem. Letters* **1**, 13 (1965).



0,45 Mol Butyl-Li in 200 ml Petroläther (= *PÄ*) werden innerhalb 45 Min. zu 0,228 Mol (26,9 g) Bis(methylamino)dimethylsilan in 100 ml *PÄ* (60°) zuge- tropft. Der Ansatz erwärmt sich, Butan entweicht, ein weißer Niederschlag beginnt auszufallen. Nach 1,5stdg. Erwärmen fügt man diese Suspension in 30 Min. portionsweise unter N_2 und heftigem Rühren zu 0,228 Mol (42,6 g) Tetramethyldichlordisilan⁹ in 150 ml *PÄ*, rührt noch 1 Stde. bei + 5°, filtriert über eine Fritte (20 g LiCl; ber. 19,4 g) und destilliert das Lösungsmittel ab. Die fraktionierte Destillation des verbliebenen Rückstands ergibt 4 g Vorlauf (Sdp.₃ 40—50°), 22 g Hauptlauf (Sdp.₃ 51—52°; 42% Ausb.), 8 g Nachlauf (Sdp.₃ 55—75°) und 18 g eines hellgelben Rückstands. Eine weitere Fraktionierung des Hauptlaufs im Wasserstrahlvak. führt schließlich zu 14,0 g (27%) an reinem Oktamethyl-cyclo-1,2,4-trisil-3,5-diazan.

Physikalische und analytische Daten der neuen Verbindung sind in Tab. 1 niedergelegt. Das IR-Spektrum (Tab. 3) ist denen der Cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazan-Derivate weitgehend ähnlich. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt 3 Signale im Flächenverhältnis 1 : 2 : 1 mit den chemischen Verschiebungen τ (NCH₃) 7,50, τ (CH₃SiSi) 9,90 und τ (CH₃SiN₂) 10,33 ppm (*TMS* als innerer Standard). IR- wie ¹H-NMR-Spektren sind mit dem neuen Ringsystem in Einklang.

Tabelle 1. Physikalische und Analysenwerte des Oktamethyl- cyclo-1,2,4-trisil-3,5-diazans (**1a**)

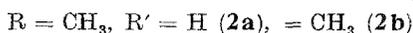
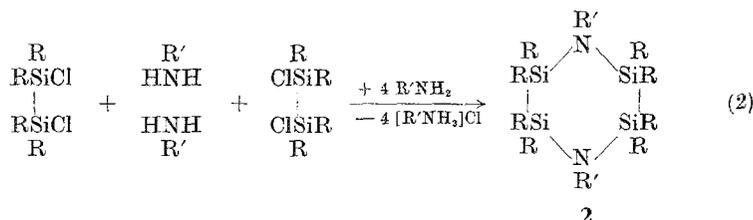
Schmp. — 12°	Sdp. ₁₂ 73 ± 1°	n_D^{20} 1,4562			D_4^{20} 0,8706	
$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}_3$	Molgew.	%C	%H	%N	%Si	M_{RL}
Ber.	232,6	41,31	10,40	12,04	36,23	74,83
Gef.	236	41,18	10,28	11,40	34,91	74,39

Leichter gelangt man zu den Derivaten des Cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazans. Hierzu ist nur eine Ammonolyse bzw. Methylaminolyse des 1,2-Dichlor-tetramethyldisilazans durchzuführen (siehe Seite 1355).

Es muß in starker Verdünnung gearbeitet werden; um eine lineare Kondensation möglichst einzudämmen. Die Ausbeuten betragen bei **2a** 42%, bei **2b** 74%. Die analoge Verbindung mit $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ konnten wir

⁹ M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shiina, J. org. Chem. **21**, 1264 (1956).

wohl isolieren, aber nicht genügend reinigen. Von einer Angabe der physikalischen Daten wird daher abgesehen.



Man leitet unter starkem Rühren etwa 1 Stde. lang trockenes NH_3 über eine eiskalte Lösung von 17 g (0,09 Mol) Tetramethylchlordisilan in 500 ml *PÄ*, filtriert das ausgefallene NH_4Cl ab, extrahiert dieses anschließend mit *PÄ* in einer Soxhletapparatur (es verbleiben 11 g; ber. 9,6 g) und destilliert anschließend zuerst unter Normaldruck das Lösungsmittel ab, dann im Ölpumpenvak., das Reaktionsprodukt aus dem sich 5 g reines **2 a** herausfraktionieren ließen.

$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}_4$	Molgew.	%C	%H	%N	%Si	MR_E	MR_L
Ber.	262,6	36,60	10,04	10,67	42,74	84,68	398,4
Gef.	242	36,49	9,98	10,01	40,8	87,58	387,7

Leitet man analog Methylamin etwa 1 Stde. lang unter starkem Rühren durch die eiskalte Lösung von 20 g (0,107 Mol) Tetramethylchlordisilan in 500 ml *PÄ*, filtriert das Methylammoniumchlorid ab und destilliert anschließend fraktioniert, so erhält man bei 62° und 3 Torr 11,5 g reines **2 b**.

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_4$	Molgew.	%C	%H	%N	%Si	MR_E	MR_L
Ber.	290,7	41,31	10,41	9,63	38,64	94,18	436,9
Gef.	291	41,06	10,58	9,44	35,50	92,78	432,4

Tabelle 2. Physikalische und analytische Werte des Oktamethyl-(**2 a**) und des Dekamethyl-(**2 b**) cyclo-1,2,4,5-tetrasil-3,6-diazans

2 a	Schmp. $+1^\circ$	Sdp. $61^\circ/2$ Torr	n_D^{20} 1,4760	D_4^{20} 0,8459
2 b	23°	$62^\circ/3$ Torr	1,4873	0,9013

Die physikalischen und analytischen Daten der beiden Verbindungen des neuen Sechsringsystems sind in Tab. 2 niedergelegt. Die analytischen Bestimmungen bereiteten bisweilen Schwierigkeiten. Einige Werte, besonders die für Si, wichen trotz wiederholter Durchführung auch bei $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und gaschromatographisch reinen Präparaten weit über die üblichen Fehlergrenzen hinaus ab, anscheinend bedingt durch die anwesenden Si—Si-Gruppen. Die Beweise für die angegebenen Strukturen entnehmen wir vor allem den Synthesebedingungen wie den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Die IR-Spektren für **1 a**, **2 a** und **2 b** sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die ν_s - und $\nu_{as}\text{SiNSi}$ -Schwingungen liegen ebenso wie die $\nu\text{-SiSi}$ -Schwin-

gungen im erwarteten Bereich. Die δ NH-Bande des Sechsrings (**2a**) bei 1153 cm^{-1} gleicht der des planaren Sechsringsystems des Hexamethylcyclotrisilazans (1159 cm^{-1}); sie ist gegenüber der δ NH-Bande in offenen Disilazanen frequenzgeschwächt. SiO- oder NH₂-Banden sind nicht zu erkennen. Der Fünfring **1a** und der Sechsring **2b**, die sich nur durch eine zusätzliche Si(CH₃)₂-Gruppe unterscheiden, gleichen sich weitgehend in allen charakteristischen Schwingungen.

Tabelle 3. Charakteristische IR-Spektren der Verbindungen **1a**, **2a** und **2b** (in Wellenzahlen)

Zuordnung	1a	2a	2b	Zuordnung	1a	2a	2b
ν SiSi	366 st	364 m	350 st	ν NC	1090 st		1080 sst
ν_s SiNSi	530 m	600 st	532 st	ρ (N)CH ₃	1190 m		1190 m
ν_{as} SiNSi	910 sst	930 sst	910 sst	δ NH		1153 sst	
				ν NH		3352 s	

Im ¹H-NMR-Spektrum des Sechsrings **2a** findet sich nur ein einziges starkes Signal der CH₃Si-Protonen bei τ 9,90 ppm.

Kopferbrechen bereiten uns in den neuen Verbindungen die gefundenen Molrefraktionen nach *Eisenlohr* (MR_E) und nach *Lorenz—Lorentz* (MR_L). Sie liegen weitab von den aus den Bindungsincrementen berechneten Werten. Bisher hatten in fast allen Fällen, in denen Abweichungen der berechneten und der gefundenen MR_E - oder MR_L -Werte vorlagen, Fehler in den n_D^{20} - oder D_4^{20} -Bestimmungen oder auch unsaubere oder gar andere als die angenommenen Substanzen vorgelegen. Rechnet man über die theoret. Werte der Bindungsincrementen nach *Eisenlohr* zuerst die Brechungsindices nach, und setzt man diese berechneten n_D^{20} -Werte in die *Lorenz—Lorentz*-Gleichung unter Einfügung der aus den Bindungsincrementen berechneten theoretischen MR_L -Werte ein, so erhält man auch die erwarteten Dichten der neuen Verbindungen. Beide Größen zeigten in allen drei Substanzen entschiedene Abweichungen von den gefundenen Werten (vgl. Tab. 4). Es gelang auch nicht,

Tabelle 4. Erwartete und gefundene Brechungsindices und Dichten für die Verbindungen **1a**, **2a** und **2b**

		1a	2a	2b		1a	2a	2b
Erwartet	n_D^{20}	1,4898	1,5166	1,5027	D_D^{20}	0,9190	0,9377	0,9118
Gefunden		1,4562	1,4760	1,4873		0,8706	0,8459	0,9013

neue konstante SiSi-Bindungsincrementen aus diesen gefundenen Werten für die MR_E - und MR_L -Werte zu ermitteln.

Wir überzeugten uns an Hand von Substanzproben, die über zwei Jahre in Ampullen eingeschmolzen waren⁴, daß sie NMR-spektroskopisch wie gaschromatographisch rein waren, die früher⁴ gemessenen Brechungsindices und Dichten (bis auf **2a**, wofür die Substanzmenge zu gering war) unverändert besaßen und auch in den IR-Spektren nach wie vor mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang waren. So bleiben uns vorerst die Abweichungen rätselhaft.