

Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. CIII¹⁾2)

Anorganische Achtringssysteme mit Silicium und Stickstoff sowie Bor, Phosphor oder Germanium als weiteren Ringgliedern

Von U. WANNAGAT und L. GERSCHLER³⁾

Inhaltsübersicht. 1,5-Bis(alkylamino)oktamethyltrisildiazane reagieren nach Metallierung mit Elementdichloriden über Rk. 3a oder 3b unter Ringschluß. Neben 1,2,8-organylsubstituierten, permethylierten Cyclotetrasilazanen (I, II) ließen sich so erstmalig anorganische Achtringssysteme BSi_3N_4 , PSi_3N_4 und GeSi_3N_4 darstellen.

Abstract. 1,5-Bis(alkylamino)octamethyltrisildiazanes react after metallation with element dichlorides according to reaction 3a and 3b respectively by forming ring compounds. In this way 1,2,8-organylsubstituted permethylated cyclotetrasilazanes (I, II) and inorganic eightmembered ringsystems BSi_3N_4 , PSi_3N_4 and GeSi_3N_4 were prepared for the first time.

1. Einführung

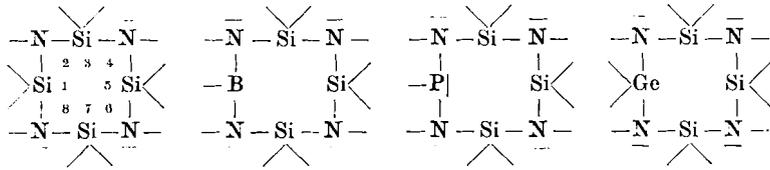
Die vor kurzem geglückte Synthese der siebengliedrigen NSiNSiNSiN -Struktureinheiten⁴⁾ ließ den Aufbau verschiedenartiger anorganischer Achtringssysteme wahrscheinlich werden. In der Tat gelang es uns nun, nicht nur permethylierte Cyclotetrasilazane zu erhalten, in denen die Substituenten in Position 1, 2 und 8 variierbar waren, sondern auch erstmalig anorganische Ringe zu synthetisieren, in denen neben Si und N auch B, P oder Ge-Atome als Ringglieder enthalten sind:

1) 102. Mitt.: L. GERSCHLER u. U. WANNAGAT, *J. organometallic Chem.* [Amsterdam] (im Druck).

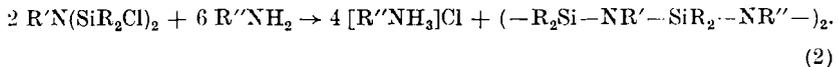
2) a) zugleich: Neue anorganische Ringsysteme, XI. b) 10. Mitt.: U. WANNAGAT, K. GIESEN u. F. RABET, *Z. anorg. allg. Chem.* **382**, 195 (1971).

3) Mit Auszügen aus der Dissertation L. GERSCHLER, Techn. Univ. Braunschweig 1971.

4) U. WANNAGAT u. L. GERSCHLER, *Liebigs Ann. Chem.* (im Druck; SiN 99).



Alle früheren Cyclotetrasilazansynthesen, die von Bausteinen mit nur einem oder zwei Siliciumatomen ausgingen⁵⁾⁶⁾, hatten zu weitgehend symmetrischen Cyclotetrasilazanen geführt:



2. Darstellung und Eigenschaften der neuen Achtringsysteme

Die Darstellung der Achtringsysteme erfolgte nach Metallierung der siebengliedrigen Bis(alkylamino)oktamethyltrisildiazane durch Umsetzung mit verschiedenen Dichlorelementderivaten in petrolätherischer, stark verdünnter Lösung gemäß Rkk. 3a, 3b:

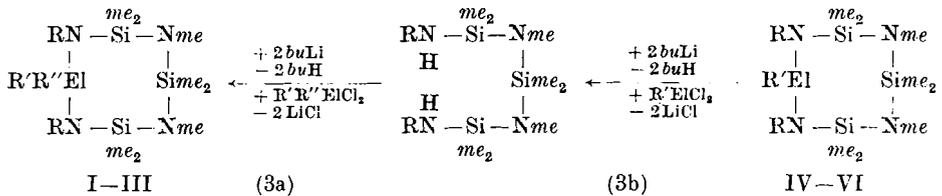


Tabelle 1
Konstitution und physikalische Daten der Achtringverbindungen I–VI⁷⁾

R	<i>pr</i>	<i>pr</i>	<i>pr</i>	<i>pr</i>	<i>et</i>	<i>et</i>
R'	<i>me</i>	<i>me</i>	Cl	<i>ph</i>	<i>et</i>	<i>ph</i>
R''	<i>me</i>	<i>vi</i>	Cl	—	—	—
El	Si	Si	Ge	B	P	P
Nr.	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
Sdp.	107–109°	105–107°	113–116°	134–136°	99–100°	137–140°
Torr	0,05	0,05	0,05	0,1	0,05	0,05
Smp.	62–63°	46°	—	—	—	—
n_D^{20}	—	—	1,4895	1,5112	1,4998	1,5448

⁵⁾ S. D. BREWER u. C. P. HABER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3888 (1948); U. WANNAGAT, L. GERSCHLER, R. BRAUN u. H. J. WISMAR, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **26**, 321 (1971).

⁶⁾ U. WANNAGAT, L. GERSCHLER u. R. BRAUN, Z. anorg. allg. Chem. **381**, 168 (1971).

⁷⁾ *me* = Methyl, *vi* = Vinyl, *et* = Äthyl, *pr* = n-Propyl, *bu* = n-Butyl, *ph* = Phenyl.

Es konnten so über Dimethyldichlorsilan, Methylvinyldichlorsilan, Germaniumtetrachlorid, Phenylchlorboran sowie Äthyl- und Phenylchlorphosphin die Verbindungen I–VI in Ausbeuten zwischen 30 und 65% erhalten werden.

Die Cyclotetrasilazane I und II sind kristallin. Die Ringverbindungen mit Heteroatomen, III–VI, fielen als zähflüssige, stark lichtbrechende Produkte an. Die Ringe mit Phosphor riechen phosphinartig, die übrigen eigenartig unangenehm. Alle sind in Benzol, Cyclohexan, Petroläther oder Diäthyläther gut löslich. Die üblichen physikalischen Kenndaten finden sich in Tab. 1.

3. Zur Strukturbestimmung der neuen Achtringssysteme

Hierzu wurden die Elementaranalysen nebst Massenspektren (Tab. 4), die ^1H - und ^{31}P -Kernresonanzspektren (Tab. 2) sowie die IR-Spektren (Tab. 3) herangezogen.

Tabelle 2

 ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen I–VI

(^1H -Spektren: Angaben in τ (ppm), relative Intensitäten in Klammern, Benzol als Lösungsmittel und innerer Standard; ^{31}P -Spektren: Angaben in δ (ppm), 85% H_3PO_4 als äußerer Standard)

	I	II	III	IV	V	VI
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	9,76 (2) 9,72 (4) 9,68 (2)	9,75 (6)	9,79 (2) 9,68 (4)	9,70 (2) 9,56 (4)	9,75 (6) bis 9,64	9,66 (6) bis 9,56
viSiCH_3		9,65 (1)				
SiCHCH_3		4,0 (M)				
$\text{N}-\text{CH}_3$	7,52 (2)	7,52 (2)	7,56 (2)	7,46 (2)	7,45 (2)	7,40 (2)
$\text{N}-\text{CH}_3$ (M)	7,16	7,20	6,70	7,10	6,9	6,88 (Q)
$\text{C}-\text{CH}_3$ (M)	8,50	8,58	8,23	8,53		
$\text{P}-\text{CH}_3$ (M)					8,3	
$\text{C}-\text{CH}_3$ (T)	9,15	9,14	9,12	9,40	9,0 ^a	8,85 (T)
P					-72	-80

a) einschließlich PCH_2CH_3 .

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen I–IV liegen mit allen Signalen in den erwarteten Bereichen und Intensitäten, wobei auch hier wie bei vielen anderen Silicium-Stickstoff-Verbindungen die Verschiebung der SiCH_3 -Signale von normal τ 9,95 auf 9,75 ppm in Benzol als Lösungsmittel und innerem Standard bewirkt wird. Bei der vinylsubstituierten Verbindung II fallen die gesamten $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Signale zusammen.

In den Spektren der P-Verbindungen V und VI finden sich bei den $\text{Si}(\text{CH}_3)$ -Protonen dagegen jeweils 4 Signale mit der erwarteten Gesamtintensität im engen Bereich τ 9,64–9,75 bzw. 9,56–9,66 ppm. Offensichtlich unterscheiden sich nicht nur die Methylgruppen der 3- und 7-Position

von denen der δ -Position, sondern jeweils auch die oberhalb und unterhalb der Ringfläche befindlichen Methylprotonen voneinander im Hinblick zur Stellung der Organylgruppe am P^{III} -Atom mit seinem freien Elektronen-paar (keine sp^2 -Hybridisierung wie an den N-Atomen). Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei analogen SiN-Sechsringsystemen mit einem P^{III} -Atom im Ring beobachtet^{2b)}.

Die ^{31}P -Resonanz liegt mit $\delta -72$ bis -80 ppm um etwa 40 Einheiten höher als bei den Si_2N_3P -Sechsringsystemen^{2b)}.

Die IR-Spektren der Achtringverbindungen (Tab. 3) sind etwas schwieriger zuzuordnen als die analoger Sechsringverbindungen⁸⁾, vor allem ist die Lage der ν NMN nicht genügend scharf zu orten. Insgesamt bestätigen sie aber die vorgeschlagenen Strukturen I–VI.

Tabelle 3
IR-Spektren mit Lage der Banden (in cm^{-1}) und Zuordnung der Achtringverbindungen I–VI

I	II	III	IV	V	VI	Zuordnung
2970 vs	2970 s	2964 vs	2960 s	2970 vs	2970 vs	} ν CH
2910 s	2910 m		2900 m		2900 s	
	2884 m	2880 m		2805 m		} δ CH
2820 m	2820 m	2820 w	2818 m	2820 m	2820 m	
1480 m	1475 w	1470 w	1471 w		1480 w	} δ_{as} Si(CH ₃)
1462 w	1460 w		1430 w	1455 w	1435 w	
1410 w	1405 w	1403 w				} δ HCC, HCN
1380 w	1378 w	1378 w	1380 w	1374 w	1375 w	
1312 m	1310 w	1310 vw	1329 m	1350 w		} ν_{as} BNSi (?)
			1300 m	1305 w	1305 w	
			1280 m			} δ_s SiCH ₃
1260 vs	1253 vs	1257 vs	1255 vs	1258 vs	1258 vs	
1188 s	1185 w	1190 m	1188 w	1188 m	1186 m	} ρ NCH ₃
1165 s	1163 w	1161 m	1153 w	1160 m	1158 m	
				1112 s	1110 s	} ν_{as} PNSi (?)
1080 vs	1070 vs	1068 vs	1072 m	1071 vs	1068 vs	
			1048 m			} ν NCH ₃
1025 s	1025 w	1020 m	1018 m			
945 vs	945 vs	938 vs	916 vs	917 s	916 vs	} ν_{as} SiNSi
910 vs	906 s	890 s	900 sh	896 s	900 vs	
864 s	860 vs	850 vs	848 s			} ρ SiCH ₃
			830 s	820 s	821 s	
815 s	802 m		810 s			} ν_{as} SiC ₂
790 sh	790 m	790 s	785 s	785 s	786 s	
769 s	762 m	780 s	763 s		743 m	} ν_s SiC ₂
	720 m	739 m	705 s		705 m	
680 s	675 m	675 m	672 s		680 m	} ν_s SiC ₂
	647 m			653 s	660 m	
614 s	600 m	600 m	612 s	612 s	610 m	} ν_s SiNSi
					545 w	
		480 s			492 m	} ν δ Ring
463 s	465 m		466 s	463 s	468 m	
					455 m	} ν NMN
400 m				405 s	431 s	
377 m	380 m	392 s	390 s	380 s	395 s	} ν GeCl ₂
358 m					345 s	
						u. a.

⁸⁾ U. WANNAGAT u. F. RABET, Inorg. nuclear Chem. Letters 6, 155 (1970).

Experimentelles

1,1,3,3,4,5,5,6,7,7-Dekamethyl-2,8-di-n-propyl-cyclotetrasilazan (I). 49 g (0,141 Mol) 1,5-Bis(propylamino)oktamethyltrisildiazan⁴) in 300 ml PÄ werden mit 120 g (0,282 Mol) einer 15proz. Butyllithiumlösung durch 20stdg. Kochen metalliert. Dann gibt man bei 0° 18,2 g (0,141 Mol) Dimethyldichlorsilan in 300 ml PÄ tropfenweise hinzu, rührt weitere 24 Stdn., filtriert nach kurzem Aufkochen das LiCl, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert fraktioniert im Feinvakuum. Es fallen 35,3 g (66%) kristallines I an.

1,3,3,4,5,5,6,7,7-Nonamethyl-1-vinyl-2,8-di-n-propyl-cyclotetrasilazan (II). Analog I durch Zugabe von 19,9 g (0,141 Mol) Methylvinyl-dichlorsilan. Ausbeute 35,3 g (60%) II. Das gelb gefärbte Produkt wird über Al₂O₃ (Akt. I, basisch) chromatographisch mit PÄ als Lösungsmittel gereinigt.

1,1-Dichlor-3,3,5,5,6,7,7-oktamethyl-2,8-di-n-propyl-1-germa-3,5,7-trisila-2,4,6,8-tetraza-cyclooctan (III). Darstellung analog I durch Zugabe von 30,0 g (0,14 Mol) Germaniumtetrachlorid und Reinigung wie bei II. Es fallen 19,2 g (28%) III an. Versuche, III aus 1,5-Bis(propylamino)oktamethyltrisildiazan mit Triäthylamin als HCl-Fänger zu erhalten, blieben ergebnislos.

1-Phenyl-3,3,4,5,5,6,7,7-oktamethyl-2,8-di-n-propyl-1-bora-3,5,7-trisila-2,4,6,8-tetraza-cyclooctan (IV). Analog I durch Zugabe von 22,2 g (0,14 Mol) Phenyldichlorboran und Reinigung wie bei II. Ausbeute 29,2 g (48%).

1,2,8-Triäthyl-(V) bzw. 1-Phenyl-2,8-diäthyl-3,3,4,5,5,6,7,7-oktamethyl-1-phospha(III)-3,5,7-trisila-2,4,6,8-tetraza-cyclooctan (VI). Aus 48 g (0,15 Mol) 1,5-Bis(äthylamino)oktamethyltrisildiazan⁴) und 19,7 g (0,15 Mol) Äthyldichlorphosphin bzw. 26,9 g (0,15 Mol) Phenyldichlorphosphin analog I. Bei VI ist eine Reinigung über Al₂O₃-Säulenchromatographie erforderlich. Ausbeuten 24,4 g (43%) V bzw. 27,5 g (43%) VI.

Tabelle 4
Analysenwerte der Verbindungen I bis VI

Lfd. Nr.	Summenformel	Molmasse ber. gef.	% C	% H	% Cl	% N	% Si
I	C ₁₆ H ₄₁ N ₄ Si ₄	404,90	47,45	10,96		13,85	27,74
		404	47,51	10,52		13,26	27,55
II	C ₁₇ H ₄₁ N ₄ Si ₄	416,87	48,98	10,64		13,44	26,95
		416	49,08	10,66		12,72	27,24
III	C ₁₄ H ₃₁ Cl ₂ GeN ₄ Si ₃	490,24	34,30	7,81	14,46	11,43	17,19
		497 ^a)	34,05	7,50	14,95	10,80	17,45
IV	C ₂₀ H ₄₃ BN ₄ Si ₃	434,66	55,27	9,97		12,89	19,38
		434	54,85	9,84			19,41
V	C ₁₄ H ₃₀ N ₄ PSi ₃	378,72	44,40	10,38		14,79	22,25
		378	43,85	10,14		14,56	21,59
VI	C ₁₈ H ₃₁ N ₄ PSi ₃	426,77	50,66	9,21		13,13	19,74
		426	50,75	9,00		13,17	19,78

^a) kryoskop. in Cyclohexan. Alle anderen Molmassen als Parent-peak im Massenspektrum.

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung mit Sachmitteln, sowie den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen.

Braunschweig, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1971.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. ULRICH WANNAGAT und Dipl.-Chem. LUTZ GERSCHLER
Institut für Anorg. Chemie der TU
BRD-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4