

Synthese neuer Silazane durch Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Ammoniak ^[1]

Von U. Wannagat, P. Schmidt und M. Schulze^[*]

Leitet man 2 mol Ammoniak unter Rühren in eine ätherische Lösung von 1 mol Siliciumtetrachlorid bei -78°C , so fällt ein Niederschlag der ungefähren Zusammensetzung $\text{Cl}_4\text{SiN}_3\text{H}_9$ (A). Er besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Hexachlordisilazan (1), oligomeren (2) und polymeren $(-\text{SiCl}_2-\text{NH}-)$ -Einheiten (3) sowie Ammoniumchlorid. Durch Erhitzen von (A) auf 80°C bei ca. 1 Torr destilliert zuerst (1) ^[2] ab. Mit den letzten Anteilen von (1) sublimiert (2) in geringer Ausbeute (ca. 3 %) an einen Kühlfinger.

lekulargewichtsbestimmungen, Schwingungsspektren und zum Teil auch NMR-Spektren bewiesen.

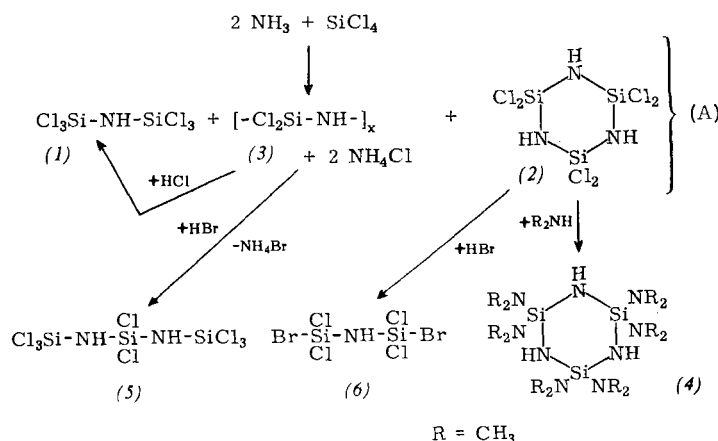
Eingegangen am 6. März 1967 [Z 463]

[*] Prof. Dr. U. Wannagat, Dipl.-Chem. P. Schmidt und Dipl.-Chem. M. Schulze
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

[1] Chemie der SiN-Verbindungen. 71. Mitteilung. — 70. Mitteilung: U. Wannagat u. F. Höfler, Mh. Chem., im Druck.

[2] Hexachlordisilazan (1) wurde erstmalig durch Erhitzen von SiCl_4 mit NH_3 auf 800°C in kleineren Mengen dargestellt. W. C. Schumb u. L. H. Towle, J. Amer. chem. Soc. 75, 6085 (1953)]. Durch Erwärmen von (A) hat es bereits Goubeau, ebenfalls nur in kleineren Mengen, erhalten: J. Goubeau u. G. O. Gudmunsson, unveröffentlicht.

[3] H. Bürger, M. Schulze u. U. Wannagat, Inorg. nuclear Chem. Letters 3, 43 (1967).



Spaltung des verbleibenden $(\text{Cl}_2\text{SiNH})_x/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gemisches mit HCl in Äther führt zu weiterem (1), $\text{Kp} = 174^{\circ}\text{C}$. Seine Gesamtausbeute kann in einem einzigen größeren Ansatz (300 bis 500 g) etwa 30 % erreichen.

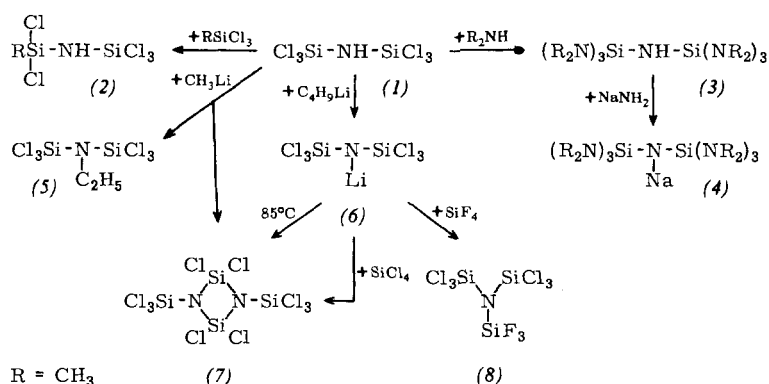
Reaktionen des Hexachlordisilazans ^[1]

Von U. Wannagat, P. Schmidt und M. Schulze^[*]

Reaktionen des Hexachlordisilazans (1) sind bisher nicht beschrieben worden. Sie können unter Austausch einer SiCl_3 -Gruppe oder unter Substitution der Cl-Atome oder des H-Atoms verlaufen.

Die Behandlung von (1) mit Methyltrichlorsilan führt mit geringer Ausbeute zum Methylpentachlordisilazan (2), $\text{Kp} = 57-58^{\circ}\text{C}/10$ Torr. Die Ausbeute ist etwas besser, wenn man statt (1) $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{NH})_x$ verwendet.

Von Dimethylamin wird (1) mit hoher Ausbeute in das Hexakis(dimethylamino)disilazan (3), $\text{Kp} = 248^{\circ}\text{C}$, umgewandelt. Dieses läßt sich mit Natriumamid in Benzol zum Natrium-bis[tris(dimethylamino)silyl]amid (4), $\text{Fp} \approx 160^{\circ}\text{C}$ (Zers.), metallieren. (4) eignet sich zum Aufbau eines Tris(silyl)amins mit Si_3N_{10} -Gerüst.



Das hexagonal-blättchenförmige Hexachlorcyclotrisilazan (2) schmilzt bei 164°C . Die Größe des Ringes ließ sich massenspektroskopisch und kryoskopisch festlegen. Schwingungsspektren sprechen für einen ebenen Ring (Symmetrie D_{3h}) ^[3]. Dimethylamin überführt (2) mit hoher Ausbeute in Hexakis(dimethylamino)cyclotrisilazan (4), $\text{Fp} = 94^{\circ}\text{C}$, mit seinem zuvor unbekannten Si_3N_9 -Gerüst.

Die Spaltung des nach Abtrennen von (1) und (2) verbliebenen Rückstandes mit HBr in Äther ergab u.a. überraschenderweise Oktachlortrisilazan (5), $\text{Kp} = 97^{\circ}\text{C}/1$ Torr. Anscheinend bewirkt das anwesende NH_4Cl einen Cl/Br-Austausch an den primären Spaltprodukten.

Extrahiert man aus (A) die oligomeren Anteile mit Benzol und spaltet diese mit HBr in Äther, so bildet sich 1,3-Dibromtetrachlordisilazan (6), $\text{Kp} = 57-58^{\circ}\text{C}/2$ Torr.

Die Strukturen der erstmalig dargestellten Verbindungen (2), (4), (5) und (6) werden durch Elementaranalysen, Mo-

Setzt man (1) mit Methylolithium in Äther bei -78°C um, so entsteht ein Gemisch von *N*-Äthylhexachlordisilazan (5), $\text{Fp} = -14^{\circ}\text{C}$, $\text{Kp} = 205^{\circ}\text{C}$ und (7). Butyllithium in Petroläther bei -78°C überführt (1) dagegen mit hohen Ausbeuten in Lithium-bis(trichlorsilyl)amid (6).

Die feste weiße, in Benzol mäßig lösliche, aber sehr hygroskopische und sehr reaktionsfähige Verbindung (6) besitzt, der Lage der $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ -Valenzschwingung (1135 cm^{-1}) nach, die höchste Valenzkraftkonstante aller bisher bekannten SiN-Verbindungen. Beim Erhitzen auf 85°C geht (6), ohne zu schmelzen, nahezu quantitativ in Dekachlor-*N,N'*-bis(silyl)cyclodisilazan (7) über.

Die Größe des Ringes in (7) ließ sich massenspektrographisch und kryoskopisch festlegen. Der Schmelzpunkt (66°C nach mehrfacher Vakuumsublimation) liegt um 20°C tiefer als der eines Produktes ($\text{Fp} = 84-86^{\circ}\text{C}$), das man aus SiCl_4 und N_2 in Glühbirnenladungen erhält ^[2] und das ein Si:N:Cl-Verhältnis von 2:1:5 besitzt und seiner kryoskopisch bestimmten

Molekülgröße nach der Verbindung (7) entsprechen sollte. Die Verbindung (6) reagiert bei -78°C mit Siliciumtetrafluorid glatt zu Trifluorsilyl-bis(trichlorsilyl)amin (8), $K_p = 42^{\circ}\text{C}/15$ Torr. Alle Versuche, analog mit Siliciumtetrachlorid das in Glimmentladungen^[2] entstandene $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{N}$ darzustellen, scheiterten bisher; selbst unter schonenden Bedingungen bildete sich stets nur (7).

Eingegangen am 6. März 1967 [Z 464]

[*] Prof. Dr. U. Wannagat, Dipl.-Chem. P. Schmidt und Dipl.-Chem. M. Schulze
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

[1] Chemie der SiN-Verbindungen. 72. Mitteilung. – 71. Mitteilung: U. Wannagat, P. Schmidt u. M. Schulze, Angew. Chem. 79, 409 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Mai-Heft 1967.

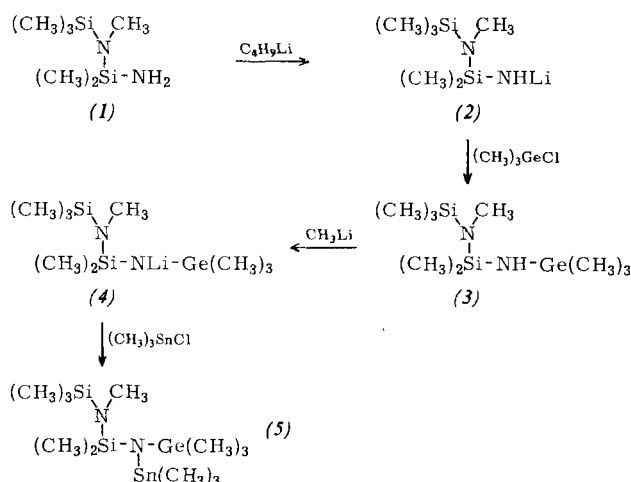
[2] A. Pflugmacher u. H. Dahmen, Z. anorg. allg. Chem. 290, 184 (1957); A. Pflugmacher u. H. Ernst, unveröffentlicht; H. Ernst, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1958.

Synthese eines Germyl-silyl-stannyl-amins

Von O. J. Scherer und D. Biller[*]

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Tris- und Bis-organoelement-amine^[1] gelang uns erstmals die Synthese eines Amins, das am Stickstoff die drei Kohlenstoff-Homologen Silicium, Germanium und Zinn trägt.

[(Trimethylsilyl-methylamino)dimethylsilyl]amin (1)^[2], gelöst in Äther, ergibt bei der Metallierung mit einer Lösung von Butyllithium in Hexan bei -78°C das in diesem Lösungsmittelgemisch gut lösliche Lithium-[(trimethylsilyl-methylamino)dimethylsilyl]amid (2). Seine Umsetzung mit Trimethylchlorgerman bei 0°C in Äther führt mit einer



Ausbeute von 50% [bezogen auf (1)] zum (Trimethylsilyl-methylamino)dimethylsilyl-(trimethylgermyl)amin (3).

Dieses Amin ist eine wasserklare, leicht hydrolysierende Flüssigkeit vom $K_p = 45-47^{\circ}\text{C}/0,2$ Torr, die in protonen-inaktiven organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Ihr ^1H -NMR-Spektrum (Varian A 60, 60 MHz; 10-proz. Lösung in CCl_4 ; Tetramethylsilan als innerer Standard) zeigt bei $\tau = 9,95$ $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]$, $9,92$ $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$, $9,74$ (CH_3Ge) und $7,54$ (CH_3N) die erwarteten Signale vom vorausberechneten Flächenverhältnis.

Erneute Metallierung von (3) mit ätherischer Methyllithium-Lösung bei -78°C liefert Lithium-[(trimethylsilyl-methylamino)dimethylsilyl](trimethylgermyl)amid (4), das mit Trimethylchlorstannan in Äther bei 0°C zum (Trimethylsilyl-methylamino)dimethylsilyl-(trimethylgermyl)-(trimethylstannyl)amin (5) reagiert. Die Ausbeute beträgt 60% [bezogen auf (3)].

Das Amin (5) ist eine leicht hydrolysierende, in protonen-inaktiven organischen Lösungsmitteln gut lösliche, wasserklare Flüssigkeit, die bei $K_p = 84-86^{\circ}\text{C}/0,2$ Torr destilliert werden kann, ohne daß Dismutation eintritt. Seine Zusammensetzung folgt aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und ^1H -NMR-Spektrum: scharfe Signale bei $\tau = 9,92$ $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}]$, $9,73$ (CH_3Sn) , $9,69$ (CH_3Ge) und $7,55$ (CH_3N) ; $J_{117,119\text{Sn}-\text{C}-\text{H}} = 53,0$ und $56,0$ Hz. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmen mit den berechneten gut überein.

Eingegangen am 6. März 1967 [Z 461]

[*] Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. D. Biller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

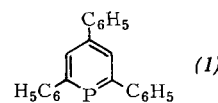
[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, J. organometal. Chem. 1, 496 (1964); 3, 156 (1965).

[2] O. J. Scherer, D. Biller u. M. Schmidt, Inorg. nucl. Chem. Letters 2, 103 (1966).

Stabile Anionen-Radikale aus 2,4,6-Triphenylphosphabenzol

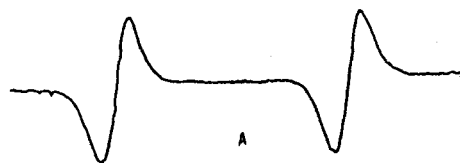
Von K. Dimroth und F. W. Steuber[*]

2,4,6-Triphenylphosphabenzol (1) läßt sich zu stabilen Radikalen sowohl oxidieren^[1] als auch reduzieren. Wir berichten hier über drei Reduktionsstufen, die beim Einwirken von



metallischem Kalium in Form eines Kalium-Spiegels oder von Kalium/Natrium-Legierung auf eine Lösung des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols in Tetrahydrofuran entstehen.

Zunächst erhält man eine grün fluoreszierende Lösung, deren ESR-Spektrum ein Dublett ohne Feinstruktur mit der Phosphorkopplungskonstante $a_p = 32,4$ Gauss zeigt (Abb. A).



Gibt man hierzu eine gleich konzentrierte benzolische Lösung des durch Oxidation entstandenen Radikals ($a_p = 23,2$ Gauss)^[1], so verschwinden die ESR-Signale der beiden Radikale. Nach dem UV-Spektrum ist durch Komproportionierung wieder 2,4,6-Triphenylphosphabenzol entstanden.

Bei weiterem Einwirken von Kalium auf die Lösung des Radikal-Anions ($a_p = 32,4$ Gauss) in Tetrahydrofuran wird die Farbe allmählich tiefrot. Das ESR-Signal verschwindet zunächst, und bei weiterer Reaktion mit Kalium erscheint ein neues Signal (Abb. B).

