

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 Kühlfänger.

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

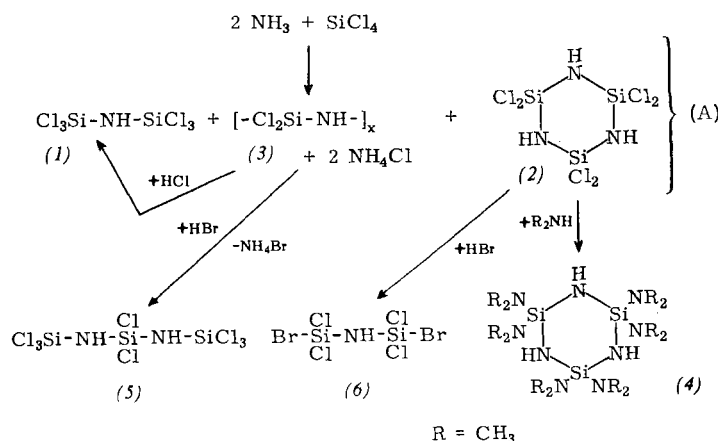
Eingegangen am 6. März 1967 [Z 463]

[*] 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), $K_p = 174^{\circ}\text{C}$. Seine Gesamtausbeute kann in einem einzigen größeren Ansatz (300 bis 500 g) etwa 30 % erreichen.

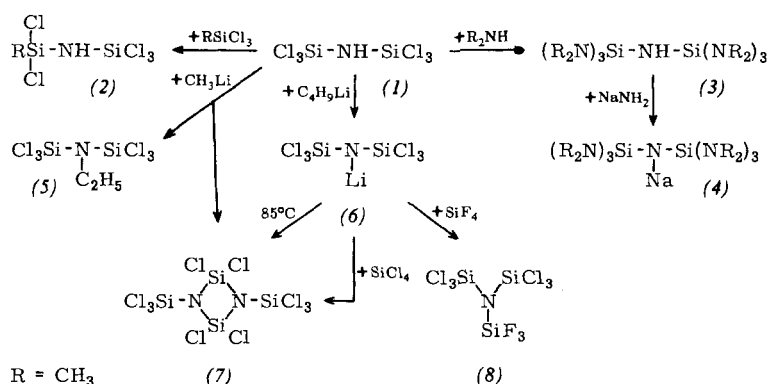
Reaktionen des Hexachlordisilazans ^[1]

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), $K_p = 57-58^{\circ}\text{C}/10$ Torr. Die Ausbeute ist etwas besser, wenn man statt (1) $(\text{Cl}_2\text{Si-NH})_x$ verwendet.

Von Dimethylamin wird (1) mit hoher Ausbeute in das Hexakis(dimethylamino)disilazan (3), $K_p = 248^{\circ}\text{C}$, umgewandelt. Dieses läßt sich mit Natriumamid in Benzol zum Natrium-bis[tris(dimethylamino)silyl]amid (4), $F_p \approx 160^{\circ}\text{C}$ (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), $F_p = 94^{\circ}\text{C}$, 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), $K_p = 97^{\circ}\text{C}/1$ 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), $K_p = 57-58^{\circ}\text{C}/2$ 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), $F_p = -14^{\circ}\text{C}$, $K_p = 205^{\circ}\text{C}$ 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 $\nu_{\text{as}}\text{Si-N-Si}$ -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 ($F_p = 84-86^{\circ}\text{C}$), 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