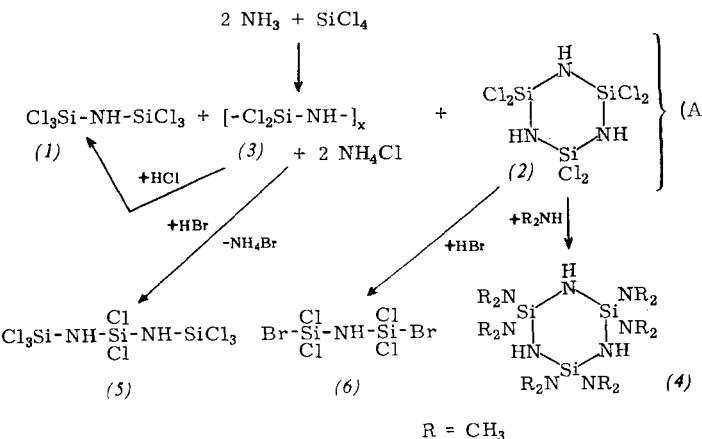


Synthese neuer Silazane durch Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Ammoniak^[1]

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 ungefähreren Zusammensetzung $\text{Cl}_4\text{SiN}_3\text{H}_9$ (A). Er besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Hexachlordinilazan (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.



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.

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. Höfle, Mh. Chem., im Druck.

[2] Hexachlordinilazan (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. Gudmundsson, unveröffentlicht.

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

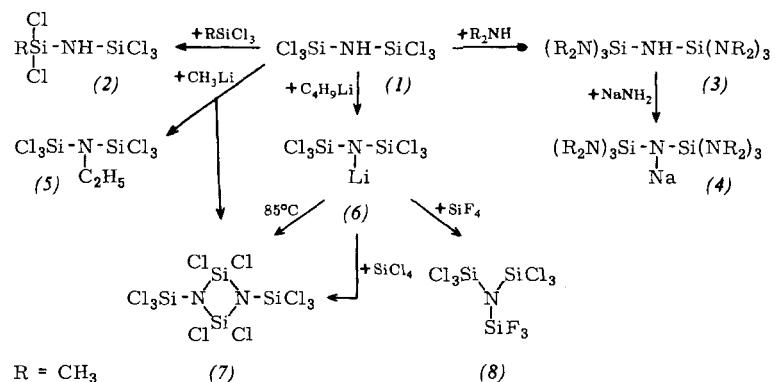
Reaktionen des Hexachlordinilazans^[1]

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

Reaktionen des Hexachlordinilazans (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 Methylpentachlordinilazan (2), $K_p = 57-58^{\circ}\text{C}/10$ Torr. Die Ausbeute ist etwas besser, wenn man statt (1) $(\text{Cl}_2\text{SiNH})_x$ 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 Hexachlordinilazan (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 Oktachlordinilazan (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-Dibromtetrachlordinilazan (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 -Äthyl(!)hexachlordinilazan (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 hydrolytische und sehr reaktionsfähige Verbindung (6) besitzt, der Lage der $\nu_{as}\text{SiNSi}$ -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)cyclodilazan (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 Glimmladungen erhält^[2] und das ein Si:N:Cl-Verhältnis von 2:1:5 besitzt und seiner kryoskopisch bestimmten