

wirkung zwischen diesen Atomen denkbar werden lässt. Es sind Beispiele bekannt [2], bei denen C ... O-Abstände zwischen Cyan-C- und Methoxy-O-Atomen von nur 2,7 Å einer Anziehungswechselwirkung entsprechen müssen.

Für die Durchführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. MÜLLER & A. ESCHENMOSER, Helv. 52, 1823 (1969).  
 [2] H. VAN DER HENDE & A. S. KENDE, Chem. Commun. 1965, 384.

## 186. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, XVIII [1] Über lineare, cyclodisilazan-modifizierte Oligosiloxane

von Walter Fink

MONSANTO RESEARCH S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

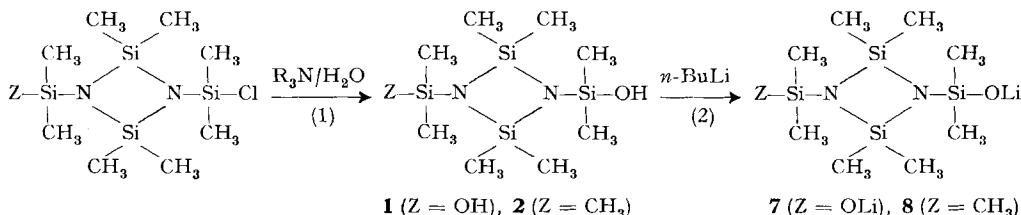
(7. VI. 68)

**Summary.** Linear oligosiloxanes with cyclodisilazane rings built into the siloxane chain were prepared by the reaction of hydroxysilyl substituted cyclodisilazanes in the form of their lithium-silanolates with dimethylchlorosilane,  $\alpha,\omega$ -chlorosiloxanes or dimethylchlorosilyl substituted cyclodisilazanes.

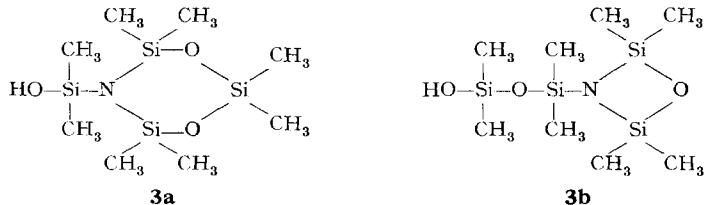
Obwohl bisher keine vergleichenden und quantitativen Untersuchungen vorliegen, scheint die Annahme erlaubt, dass die Einführung einer Si–N-Bindung in einer Siloxankette deren thermische Stabilität erhöht. Von cyclischen Siloxazanen mit alternierenden Si–O- und Si–N-Bindungen wird nur über geringe Zersetzung bei 400° berichtet [2]; Oligosiloxane mit Bis-trimethylsilylamin-Endgruppen sollen ebenfalls sehr stabil sein [3].

Lineare Oligosiloxane mit noch höheren Stabilitäten sind durch den Einbau des thermisch äußerst beständigen Cyclodisilazangerüstes in die Siloxankette zu erwarten. Darüber soll nachfolgend berichtet werden.

1,3-Bis-dimethylhydroxysilyl ( $Z = \text{OH}$ ) (**1**)- und 1-Trimethylsilyl-3-dimethylhydroxysilyl ( $Z = \text{CH}_3$ ) (**2**)-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan werden durch kontrollierte Hydrolyse der entsprechenden Chlorcyclodisilazane in überschüssigem tert. Amin quantitativ und in hoher Reinheit erhalten.



Für das Gelingen der Reaktion (1) ist von Bedeutung, dass die Chloride zum Amin/Wasser-Gemisch gegeben werden. Die Ausbeute z. B. an **1** sinkt unter 5%, wird die Hydrolyse durch Zugabe von Wasser zur Amin/Chlorcyclodisilazan-Mischung ausgeführt. In diesem speziellen Falle isoliert man ein cyclisches Siloxazan **3**, dessen Konstitution (**3a** oder **3b**) nicht zugeordnet werden konnte<sup>1)</sup>.



Analog Gleichung (1) werden die methyl/phenyl- und phenylsubstituierten Verbindungen **4**, **5** und **6** gewonnen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. *Physikalische Daten und Analysen<sup>a)</sup> hydroxysilylsubstituierter Cyclodisilazane*

Verb. Nr.	R	R'	R''	Z	Smp.	Summenformel	Mol.- Gewicht <sup>b)</sup>	C %	H %	N %
<b>1</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	125° <sup>c)</sup> (Zers.)	C <sub>8</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	Ber. 294,7 Gef. 289	32,61 33,07	8,89 8,59	9,51 9,67
<b>2</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	56°	C <sub>9</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> OSi <sub>4</sub>	Ber. 292,7 Gef. 291	36,93 36,91	9,64 9,54	9,57 9,53
<b>4</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	148° <sup>d)</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	Ber. 542,9 Gef. 531	61,94 61,81	6,34 6,52	5,16 5,20
<b>5</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	147° <sup>d)</sup>	C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	Ber. 667,1 Gef. 651	68,42 68,32	5,74 5,61	4,20 4,35
<b>6</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH	158° <sup>e)</sup>	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	Ber. 791,2 Gef. 773	72,86 73,92	5,35 5,32	3,45 3,66

<sup>a)</sup> Alle Analysen wurden vom Mikroanalytischen Labor ILSE BEETZ, Kronach (Ofr., Deutschland) ausgeführt.

<sup>b)</sup> Kryoskopisch in Benzol.

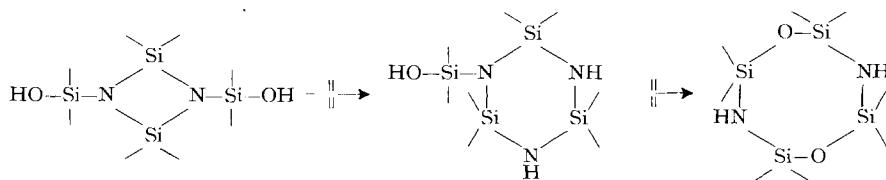
<sup>c)</sup> Aus Cyclohexan.

<sup>d)</sup> Aus Hexan.

<sup>e)</sup> Aus Xylool.

**1** und **2** (sowie die Verbindungen **4**, **5** und **6**) sind unterhalb ihrer Schmelzpunkte stabil. Eine innere, unter Ringerweiterung verlaufende Umlagerung von z. B. **1** in 6- und 8-gliedrige cyclische Siloxazane (ähnlich der von WANNAGAT [4] am offenkettigen

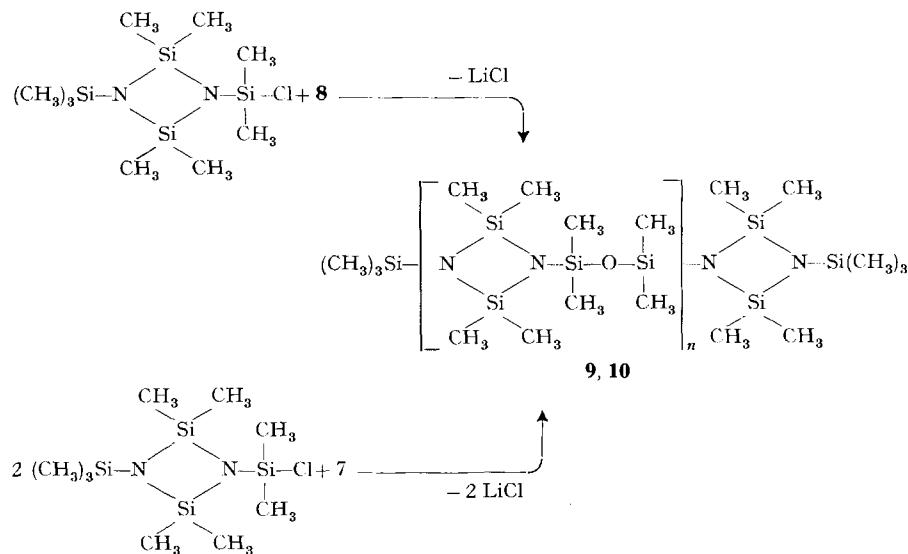
<sup>1)</sup> Aus den in der Reaktion anfallenden ölichen Produkten wird **3** bei 50°/0,001 Torr sublimiert und aus Petroläther (30–45°) umkristallisiert. Smp. 70–71°, Ausb. 30–40% (bez. auf eingesetztes Chlortcyclodisilazan. C<sub>8</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> (295,7), ber. C 32,50, H 8,52, N 4,74%; gef. C 32,68, H 8,22, N 4,63%; Mol.-Gew. gef. 289 (kryoskop. in Benzol). Chemische Verschiebung ( $\tau$ ) in CDCl<sub>3</sub> gegen Tetramethylsilan: SiCH<sub>3</sub> 9,67; 9,59 und 9,57; SiOH 8,23. Gef. Intensitäten: 6:6:12:1.



Bis-trimethylsilyl-dimethylmonohydroxysilylamin beobachteten Umlagerung) erfolgt nicht. Das zeigen eindeutig die Protonenresonanzspektren<sup>2)</sup>, in denen die gefundenen Intensitäten von 2:12:12 für **1** und 1:6:12:9 für **2** [chemische Verschiebung ( $\tau$ ):(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-exocyclisch in **1** und **2**, 9,94; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Ring 9,69 bzw. 9,74; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si in **2**, 10,00; SiOH 8,31 und 8,40] ebenso wie bei **4**, **5** und **6** der Theorie entsprechen.

Mit Natrium oder Kalium in Äther reagieren **1** und **2** nicht; leicht jedoch mit *n*-Butyllithium unter Bildung der entsprechenden Lithiumsilanolate **7** und **8** (Gleichung 2) [chem. Verschiebung ( $\tau$ ) für **8**: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si 9,98; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Ring 9,72; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOLi 10,43].

1-Trimethylsilyl-3-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan kondensiert sich mit **8** zu **9** ( $n = 1$ ), mit **7** im Molverhältnis 2:1 zum Oligomeren **10** ( $n = 2$ )



(die physikalischen Daten der Verbindungen finden sich in Tab. 2), deren Struktur durch PR.-Spektren gesichert wird (vgl. Tab. 3). Beides sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten mit thermischen Zersetzungspunkten, die oberhalb der Siedepunkte von 362° (für **9**) bzw. 429° (für **10**) (760 Torr) liegen.

Die Kondensationen von **7** mit Dimethyldichlorsilan ( $n = 0$ ), 1,3-Tetramethyldisiloxan ( $n = 1$ ) und 1,5-Hexamethyltrisiloxan ( $n = 2$ ) im molaren Umsetzungsverhältnis 1:2 liefern die  $\alpha,\omega$ -chlorfunktionellen Siloxazane **11**, **12** und **13**.

<sup>2)</sup> Alle Verbindungen wurden in CDCl<sub>3</sub> gegen Tetramethylsilan als innerer Standard bei 60 MHz vermessen.

Tabelle 2. Physikalische Daten und Analysen dargestellter Oligosiloxazane

Verb. Sdp./Torr Nr.	Smp.	$n_D^{20}$	Summenformel	Mol.- Gewicht <sup>a)</sup>	C %	H %	Cl %	N %	
9	125°/0,04	15–16°	1,4462	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> OSi <sub>8</sub>	Ber. 567,4 Gef. 563	38,10 38,55	9,59 9,24	– –	9,87 9,95
10	193–195°/ 0,005	25–27°	1,4485	C <sub>26</sub> H <sub>78</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>12</sub>	Ber. 844,0 Gef. 835	37,00 37,13	9,32 9,30	– –	9,96 9,82
11	82°/0,001	–	1,4355	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>6</sub>	Ber. 479,9 Gef. 451	30,09 29,93	7,56 7,77	14,78 14,38	5,84 5,60
12	104°/0,005	–	1,4281	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>	Ber. 628,2 Gef. 601	30,59 30,77	7,70 7,76	11,29 11,50	4,46 4,31
13	146°/0,005	–	1,4235	C <sub>20</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>10</sub>	Ber. 776,5 Gef. 752	30,94 30,13	7,79 7,93	9,13 9,80	3,61 3,46
14	230°/0,005	26°	1,5091	C <sub>38</sub> H <sub>62</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>	Ber. 835,6 Gef. 841	54,62 54,62	7,48 7,33	– –	3,35 3,54
15	246°/0,005	1–3°	1,4925	C <sub>42</sub> H <sub>74</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>10</sub>	Ber. 984,0 Gef. 971	51,27 51,43	7,58 7,54	– –	2,85 2,97
16	257°/0,005	–	1,4808	C <sub>46</sub> H <sub>86</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>12</sub>	Ber. 1132,3 Gef. 1198	48,79 48,91	7,66 7,94	– –	2,47 2,02
17	–	–	–	C <sub>16</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>8</sub>	Ber. 591,3 Gef. 32,18	32,50 8,63	8,51 –	– –	4,74 4,44
18	–	–	–	C <sub>20</sub> H <sub>62</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>10</sub>	Ber. 739,6 Gef. 31,95	32,48 8,60	8,45 –	– –	3,79 3,35
19	133°/0,005	–	1,4413	C <sub>20</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>6</sub>	Ber. 553,2 Gef. 541	43,42 43,39	10,20 10,22	– –	10,13 10,05
20	162°/0,005	–	1,4328	C <sub>24</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>	Ber. 701,6 Gef. 689	41,09 41,15	9,77 9,69	– –	7,99 7,95
21	–	–	–	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>6</sub>	Ber. 593,2 Gef. –	48,60 48,49	7,48 7,52	– –	4,72 4,61
22	–	–	–	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>8</sub>	Ber. 741,5 Gef. –	45,36 45,01	7,61 7,60	– –	3,78 3,81
23	207°/0,005	–	1,4538	C <sub>24</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>12</sub>	Ber. 884,9 Gef. 801	32,58 32,76	8,20 8,30	8,01 7,70	9,50 9,12
24	280°/0,005	–	1,4525	C <sub>40</sub> H <sub>120</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>20</sub>	Ber. 1438,2 Gef. –	33,41 33,54	8,41 8,18	4,93 4,90	9,74 9,54
25	198–201°/ 0,001	–	1,4415	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>16</sub>	Ber. 1181,5 Gef. –	32,53 32,76	8,19 8,27	6,01 6,14	7,11 7,04
26	291–305°/ 0,001	–	1,4404	C <sub>52</sub> H <sub>156</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub> Si <sub>26</sub>	Ber. 1883,2 Gef. –	33,17 33,41	8,35 8,21	3,77 3,51	7,44 7,52
27	–	–	–	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> OSi <sub>4</sub>	Ber. 276,7 Gef. –	34,73 34,61	8,74 8,59	– –	10,13 10,01
28	--	–	–	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>5</sub>	Ber. 350,8 Gef. –	34,24 44,00	8,62 8,47	– –	7,99 7,85
29	–	–	–	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>6</sub>	Ber. 425,0 Gef. –	33,92 34,04	8,54 8,35	– 0,38	6,59 6,68
30	–	–	–	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	Ber. 499,1 Gef. –	33,69 33,40	8,48 8,27	– 0,20	5,61 5,05

<sup>a)</sup> Kryoskopisch in Benzol.

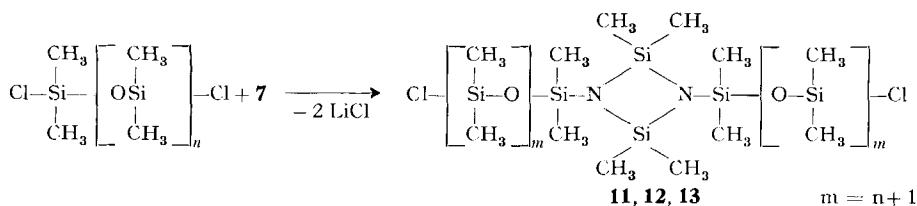


Tabelle 3. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ ) in den Oligosiloxazanen **9**, **10** und **23–26**

Verb.	$(CH_3)_3SiN$	$Cl(CH_3)_2SiN$	$Cl(CH_3)_2SiO$	$OSi(CH_3)_2N$	$N[Si(CH_3)_2O]_nSiN$	Ring- ( $CH_3)_2Si$ ) end- ständig	Ring- ( $CH_3)_2Si$ ) mittel- ständig
Nr.							
<b>9</b>	10,00	—	—	—	10,00	9,76	—
<b>10</b>	9,96	—	—	—	9,96	9,72	9,71
<b>23</b>	—	9,59	—	—	9,95 + 9,94	9,65	9,71
<b>24</b>	—	9,60	—	—	9,96 + 9,95	9,67	9,71
<b>25</b>	—	—	9,57	9,90	9,94	9,70	9,71
<b>26</b>	—	—	9,57	9,90	9,94	9,70	9,71

Diese sehr hydrolyseempfindlichen Verbindungen – deren PR.-Spektren in Tab. 4 zusammengefasst sind – lassen sich weiter umsetzen:

Mit Natrium-diphenylmethyldisilanat werden in guten bis befriedigenden Ausbeuten die hochsiedenden, über einen weiten Temperaturbereich flüssigen Oligosiloxane **14**, **15** und **16** gebildet. Deren thermische Beständigkeit ist beachtlich. Sie nimmt

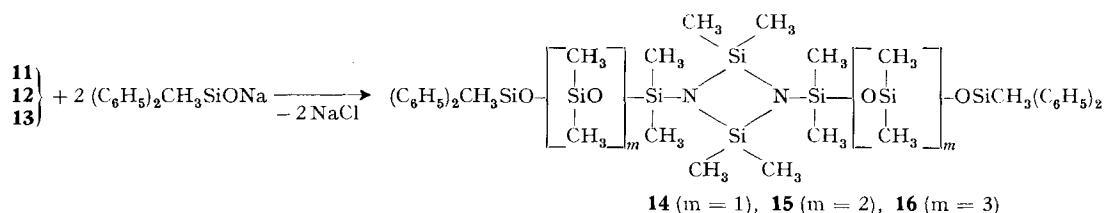
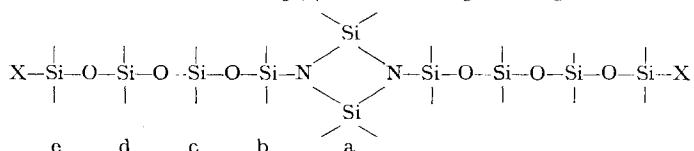


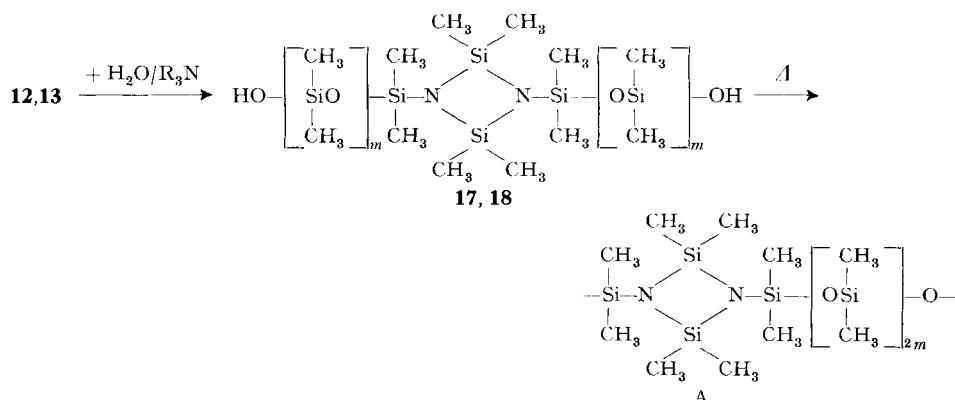
Tabelle 4. Chemische Verschiebung ( $\tau$ ) und Zuordnungen in Oligosiloxazanen 11–16



Verb.	Nr.	X	a	b	c	d	e
<b>11</b>		—	9,70	9,90	—	—	9,57
<b>12</b>		—	9,72	9,89	9,95	—	9,56
<b>13</b>		—	9,72	9,86	9,95	9,92	9,55
<b>14</b>		9,38	9,76	9,93	—	—	10,00
<b>15</b>		9,38	9,74	9,91	9,98	—	9,98
<b>16</b>		9,41	9,71	9,89	9,93	9,94	9,94

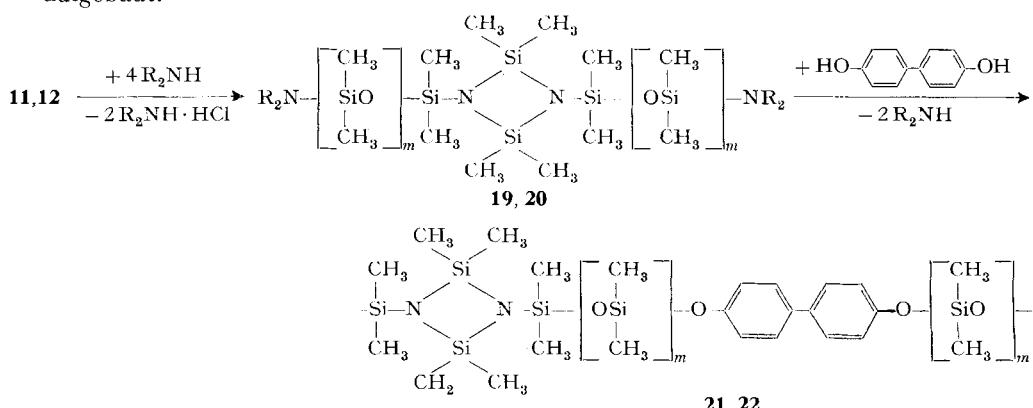
jedoch ab mit zunehmender Länge der Siloxanketten. So beträgt die Zersetzungstemperatur<sup>3)</sup> für eine Verbindung mit  $m = 0$  [5] 427°, für die Verbindung **14** 417°, für **15** 413° und für **16** 411°.

Die kontrollierte Hydrolyse von **11**, **12** und **13** in wässrigem Triäthylamin liefert bei **11** ein Gemisch von nicht auftrennbaren Poly-siloxanen und -siloxazanen. Ausgehend von **12** und **13**, in denen die reaktiven Si–N- und SiO–H-Zentren durch längere Siloxanketten voneinander getrennt sind, gelingt die Isolierung (in allerdings nicht ganz reiner Form) der thermolabilen, flüssigen  $\alpha,\omega$ -Silanole **17** ( $m = 2$ ) und **18** ( $m = 3$ ). Unter Abspaltung von Wasser (und etwas Ammoniak) kondensieren sie sich beim Versuch der Destillation oder beim Erhitzen auf 250° zu weichen, kautschukähnlichen und transparenten Massen der idealisierten Struktur A.



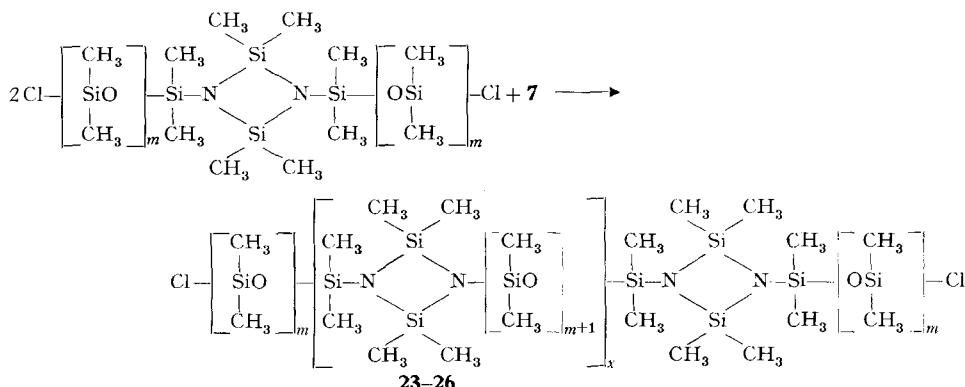
Protonenresonanzspektren und analytische Zusammensetzung der Polykondensate zeigen, dass während der Polykondensation etwa jeder vierte Cyclodisilazanring abgebaut wird.

Über die  $\alpha,\omega$ -diäthylaminofunktionellen Verbindungen **19** ( $m = 1$ ) und **20** ( $m = 2$ ), dargestellt aus **11** und **12** durch Umsetzung mit Diäthylamin, werden durch Polykondensation mit 4,4'-Dihydroxydiphenyl die Polymeren **21** ( $m = 1$ ) und **22** ( $m = 2$ ) aufgebaut.

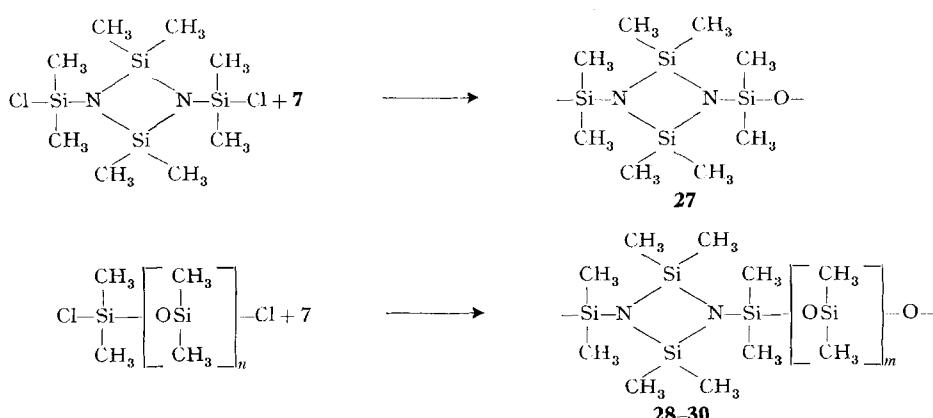


<sup>3)</sup> Temperatur, bei der die Zersetzungsgeschwindigkeit = 1 Mol-%/Std. ist.

$\alpha,\omega$ -chlorfunktionelle flüssige Oligosiloxazane **23** ( $m = 0$ ) und **25** ( $m = 1$ ) mit drei Cyclodisilazanringen in der Kette ( $x = 2$ ) werden in der Reaktion von 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan ( $m = 0$ ) sowie **11** ( $m = 1$ ) mit **7** bei einem molaren Umsetzungsverhältnis 2:1 gebildet. Nebenher entstehen in geringem Masse Gemische der entsprechenden höhergliedrigen Oligomeren. Davon lassen sich diejenigen mit  $x = 4$  (**24**,  $m = 0$  und **26**,  $m = 1$ ) destillativ abtrennen. Die vorgeschlagenen Konstitutionen wurden durch die Protonenresonanzspektren gesichert, die in allen Fällen der Theorie entsprechen (vgl. Tab. 3).



Aus der Kondensation von **7** mit 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (ohne Lösungsmittel bei  $200\text{--}250^\circ$ ) bzw. Dimethyldichlorsilan oder den  $\alpha,\omega$ -Dichlorsiloxanen (in siedendem  $\text{CCl}_4$ ) im molaren Verhältnis 1:1 resultieren lankerkettige oligomere Siloxazane (**27–30**) von fettähnlicher bzw. hochviskoser Konsistenz. Die mittlere Kettenlänge der Oligomeren **27** und **28** berechnet aus den PR.-Spektren der Verbindungen (Intensitäten der Dimethylchlorsilyl-Endgruppen) liegt zwischen 10 und 15, die der Oligomeren **29** und **30** (aus der Endgruppen-Halogenbestimmung) zwischen 40 und 60 Cyclodisilazaneinheiten.



Die PR.-Absorptionen der Ring-Dimethylsilaprotonen liegen in den Verbindungen **27–30** konstant bei  $9,73 \tau$ . Die zwischen Stickstoff und Sauerstoff gelegenen Di-

methylsilylprotonen zeigen chemische Verschiebungen zwischen 9,93 und 9,94  $\tau$ . Zwischen 9,92 und 9,96  $\tau$  finden sich die Signale der Dimethylsiloxyketten, bei den Oligomeren **27** und **28** zusätzlich bei 9,62 bzw. 9,57  $\tau$ , schwach aber deutlich zu erkennen, die der endständigen Dimethylchlorsilylgruppen.

Herrn A. WENGER danke ich für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche, Herrn F. BANGERTER für die Aufnahme der Protonenresonanzspektren.

**Experimentelles** – Die halogenhaltigen permethyl[5]-, methyl/phenyl- und perphenyl-substituierten Cyclodisilazane [1] wurden nach bekannten Verfahren dargestellt.  $\alpha,\omega$ -Dichlor-siloxane erhielten wir durch die Umsetzung von Dimethyldäthoxysilan mit Dimethyldichlorsilan (1:5) in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid. Die übrigen Reagenzien standen zur Verfügung.

*Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der Verbindungen **1–6**, **7** und **8**:* Zur Darstellung von **1** werden 20 g (60 mMol) 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan, gelöst in etwa 50 ml Hexan, bei Zimmertemperatur schnell zu einer kräftig gerührten Mischung von 200–300 ml Triäthylamin und 90 ml Wasser getropft. Nach weiteren 15 Min. Röhren wird die klare Lösung dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, Amin und Lösungsmittel im Vakuum bei 30–50° vollständig entfernt und der kristalline Rückstand aus Cyclohexan rekrystallisiert; Ausb. 98,9%.

Analog werden erhalten: aus 1-Trimethylsilyl-3-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan **2**, Ausb. 100%; aus 1,3-Bis-diphenylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan (Lösungsmittel Benzol) **4**, Ausb. 93%; aus 1,3-Bis-diphenylchlorsilyl-2,2-dimethyl-4,4-diphenyl-cyclodisilazan (Lösungsmittel Benzol) **5**, Ausb. 100% und aus 1,3-Bis-diphenylchlorsilyl-2,2,4,4-tetraphenyl-cyclodisilazan (Lösungsmittel Xylol) die Verbindung **6**, Ausb. 94%. Durch Zutropfen von 540 mMol *n*-Butyllithium (in Hexan) zu einer Lösung von 45 g (270 mMol) **1** in 200 ml Hexan und 250 ml Triäthylamin (Lösungsvermittler), Entfernung der Lösungsmittel unter vermindertem Druck und anschliessende Trocknung bei 40–50° im Hochvakuum wird quantitativ (47,1 g) das Lithiumsilanolat **7** (weisses, hygroskopisches Pulver) erhalten.

$C_8H_{24}Li_2N_2O_2Si_4$  (306,5) Ber. C 31,35 H 7,89 N 9,14% Gef. C 31,06 H 7,78 N 9,24%

Die Darstellung von **8** erfolgt durch Umsetzung von 13,8 g (47 mMol) **2** gelöst in 100 ml Hexan mit 47 mMol *n*-Butyllithium; Ausb. 14,5 g (100%). Zersetzungspunkt: 100°.

$C_8H_{27}LiN_2OSi_4$  (298,6) Ber. C 36,20 H 9,13 N 9,38% Gef. C 36,02 H 8,86 N 8,86%

Die Verbindungen **9** und **10** werden durch portionsweises Eintragen der Lithiumsilanolate in siedendes, kräftig gerührtes 1-Trimethylsilyl-3-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan dargestellt. Nach weiteren 5 Min. Kochen wird abgekühlt, mit Petroläther versetzt und LiCl abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wird entfernt; **9** und **10** werden über eine kleine VIGREUX-Kolonne fraktioniert.

11 g (35 mMol) **8** und 10,5 g (35 mMol) des Chlorides ergeben 18,3 g (91,4%) von Verbindung **9**. Aus der Umsetzung von 6 g (20 mMol) **7** mit 15,6 g (Überschuss) des Chlorides werden 11,4 g (67,6%) **10** isoliert.

Verbindungen **11**, **12** und **13**: **7** wird mit einem Überschuss an Dimethyldichlorsilan bzw.  $\alpha,\omega$ -Dichlorsiloxanen 5 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend noch 3 Std. auf 50–60° erwärmt. Der Überschuss an Chlorsilan wird weitgehend abdestilliert, der breiige Rückstand mit Hexan/Aktivkohle versetzt und LiCl über Celite abfiltriert. Nach Einengen des Filtrats wird über eine kurze VIGREUX-Kolonne destilliert.

**11:** 30,6 g (100 mMol) **7**, 100 g Dimethyldichlorsilan; Ausb. 43,2 g (90%);

**12:** 19,5 g (70 mMol) **7**, 80 g 1,3-Tetramethyldisiloxan; Ausb. 26,3 g (60%);

**13:** 9,2 g (30 mMol) **7**, 39 g 1,5-Hexamethyltrisiloxan; Ausb. 8,6 g (37%).

Verbindungen **14**, **15** und **16**: Die Chloride **11**, **12** und **13** werden mit der angegebenen Menge Natriummethyldiphenylsilanolat in 40 ml Xylol 4 Std. gekocht, NaCl abfiltriert und das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Anschliessend wird fraktioniert.

**14:** 12,0 g (25 mMol) **11**, 11,8 g (50 mMol) Silanolat, Ausb. 14,2 g (68%);

**15:** 12,6 g (20 mMol) **12**, 9,4 g (40 mMol) Silanolat, Ausb. 9,7 g (49%);

**16:** 7,7 g (10 mMol) **13**, 4,7 g (20 mMol) Silanolat, Ausb. 5,1 g (45%).

*Verbindungen 17–20:* 12,6 g (20 mMol) von **12** bzw. 11,7 g (15 mMol) von **13**, gelöst in je 20 ml Petroläther, werden unter kräftigem Rühren in eine Mischung von 50 ml Triäthylamin und 3 ml Wasser getropft. Eine Std. wird bei Raumtemperatur gerührt, dann kurz zum Sieden erhitzt, das Hydrochlorid nach dem Abkühlen filtriert und der Ansatz zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren alles Flüchtigen bei Raumtemperatur im Vakuum wird der ölige Rückstand im Hochvakuum bei 70–80° bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Ausb. 11,7 g (99%) an Verbindung **17** und 11,1 g (100%) an **18**.

**19** und **20** werden durch Umsetzung von 37,4 g (78 mMol) **11** bzw. 31,4 g (50 mMol) **12** mit 100 ml Diäthylamin in 250 ml Hexan, einstündiges Kochen, Filtrieren des Hydrochlorids und anschliessender Fraktionierung dargestellt. Ausb. 34,4 g (80%) **19** und 27,5 g (78,3%) **20**.

*Die Polymeren 21 und 22:* Durch 8- bis 10-stdg. Erhitzen von 5,4 g (9,7 mMol) **19** mit 1,8 g (9,7 mMol) 4,4'-Dihydroxydiphenyl in 25 ml Xylool werden bei einem Umsatz von 100% nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Polymeren bei 100°/1 Torr 5,8 g an **21** erhalten. Analog werden aus 7 g (10 mMol) **20** und 1,8 g (10 mMol) 4,4'-Dihydroxydiphenyl 7,2 g des Polymeren **22** isoliert.

*Zur Darstellung der Verbindungen 23–26* wird wie bei den Verbindungen **9** und **10** beschrieben verfahren. Dazu wird ein Überschuss (43 g) an 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan mit 15,3 g (50 mMol) **7** umgesetzt. Die Fraktionierung liefert 19,8 g (44,4% – bez. auf **7**) **23** und 11,3 g an **24**. In gleicher Weise isoliert man aus 30 g **11** und 4,6 g (15 mMol) **7** die Verbindung **25** in 80,7% (14,3 g) Ausbeute. Als höhersiedende Fraktion fallen 3,8 g von Verbindung **26** an.

*Die Oligomeren 27–30:* Es werden **27** durch kurzes Erhitzen von 5 g (16 mMol) 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan mit 5,4 g (16 mMol) **7** auf 300°, und die Verbindungen **28**, **29** und **30** durch 5-stdg. Kochen von 12 g (40 mMol) **7** mit jeweils 40 mMol Dimethyl-dichlorsilan, 1,3-Tetramethyldisiloxan bzw. 1,5-Hexamethyltrisiloxan in 5 ml CCl<sub>4</sub> erhalten. Nach dem Versetzen mit Aktivkohle, Filtration über Celite und Vertreiben der Lösungsmittel werden die Oligomeren bei maximal 100°/1 Torr bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Die Ausbeuten sind quantitativ (bez. auf **7**).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XVII. Mitt.: W. FINK, Helv. **51**, 1159 (1968).
- [2] TH. W. RAY & R. E. BURKS JR., Annual Report, Southern Research Inst., Birmingham, Alabama, 28. Feb. 1962, S. 42.
- [3] C. R. KRÜGER & E. G. ROCHOW, Angew. Chem. **74**, 491 (1962); Z. anorg. allg. Chem. **338**, 113 (1965).
- [4] U. WANNAGAT & H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 338 (1961).
- [5] XV. Mitt.: W. FINK, Helv. **51**, 1011 (1968).

## 187. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, XIX [1] Die thermische Stabilität von Silicium-Stickstoff Verbindungen

von Walter Fink

MONSANTO RESEARCH S.A., Eggibühlstrasse 36, 8050 Zürich

(24. VII. 69)

*Summary.* The thermal stability of some types of silicon-nitrogen compounds was investigated.

Wir konnten kürzlich über die Synthese thermisch beständiger Silazan- und Silylamin-Polymerer berichten [2]. Vorausgegangen war diesen Arbeiten eine Untersuchung über etwaige Zusammenhänge zwischen der Struktur monomerer SiN-Verbindungen und deren thermischer Beständigkeit. Es wurde eine grosse Zahl von Sub-