# NOTIZEN

## Versuche zur Kondensation von Hexamethyl-4.4-bis(methylamino)cyclo-1.2.4-trisila-diazan*

### Attempts for the Condensation of Hexamethyl-4.4-bis(methylamino)cyclo-1,2,4-trisila-diazane

MERTEN SCHLINGMANN und ULRICH WANNAGAT
Braunschweig, Technische Universität, Institut für Anorganische Chemie

(Z. Naturforsch. **32b**, 954–955 [1977]; eingegangen am 31. Mai 1977)

Preparation, Properties, Structure, Spiranes

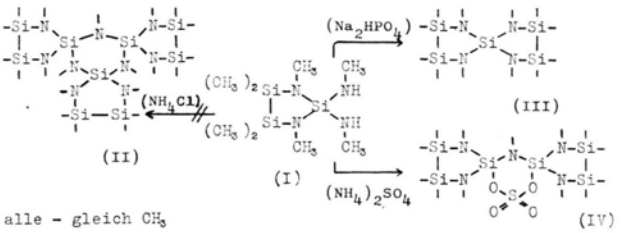
It was not possible to condensate the $Si(NHCH_3)_2$ unit of the title compound to a six-membered ring system. Instead a novel dispiro compound with an OSO unit inside the framework was obtained using $(NH_4)_2SO_4$ as a catalyst (Scheme 1).

Bis(methylamino)dialkylsilane $R_2Si(NHCH_3)_2$ neigen allgemein leicht zur Kondensation. Im Falle $R = CH_3$ entsteht bereits beim Erwärmen unter Methylaminabspaltung das Bis(methylamino)pentamethyldisilazan, in Gegenwart katalytischer Mengen an $NH_4Br$ oder $(NH_4)_2SO_4$ das Nonamethylcyclotrisilazan:

$$2\ (CH_3)_2Si(NHCH_3)_2 \rightarrow CH_3NH_2 + CH_3N[Si(CH_3)_2\text{–}NHCH_3]_2$$

$$3\ (CH_3)_2Si(NHCH_3)_2 \rightarrow 3\ CH_3NH_2 + [\text{–}(CH_3)N\text{–}Si(CH_3)_2\text{–}]_3.$$

Wir hofften, in ähnlicher Weise die Titelverbindung (I) in ein Trispirosystem II überführen zu können (Schema 1). Alle Versuche, I in Gegenwart von $NH_4Cl$ als Katalysator mit sich selbst zur Reaktion zu bringen, scheiterten. Selbst bei 48-stdg. Rückflußerhitzen in Toluol war keine Methylaminentwicklung zu beobachten, und I konnte aus den Ansätzen mit über 90-proz. Ausbeute zurückgewonnen werden. Andere definierte Verbindungen ließen sich nicht isolieren. Eingesetzt wurden pro Versuch 2,62 g (0,01 mol) I, in 10 ml des jeweiligen Lösungsmittels gelöst (Petroläther [70/90 °C], Benzol, Toluol).




Schema 1. Zum Kondensationsverhalten von Hexamethyl-4.4-bis(methylamino)-cyclo-1.2.4-trisila-diazan (I).

Bei Verwendung eines alkalischen Katalysators wie Dinatriumhydrogenphosphat konnte aus der Aufarbeitung des Rückstandes durch Sublimation bei 70 °C und 0,1 Torr in geringer Ausbeute (180 mg = *ca.* 10%) das bereits bekannte[1] Dodekamethyl-spiro[4.4]-pentasila-tetrazan (III) gewonnen werden. Seine Bildung ließe sich formal gemäß $2\ I \rightarrow III + Si(NHCH_3)_4$ ableiten. Weitere definierte Produkte waren jedoch nicht zu isolieren. Die Versuchsdurchführung erfolgte durch 12-stdg. Rückflußerhitzen von 0,01 mol I in 10 ml Toluol in Gegenwart einer Spatelspitze $Na_2HPO_4$, Filtrieren, Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes.

Setzte man den wohl gebräuchlichsten Kondensationskatalysator, das Ammoniumsulfat ein, so fiel auf, daß die $(NH_4)_2SO_4$-Kristalle nach 11-stdg. Rückflußerhitzen (0,01 mol I in 10 ml Toluol) verschwunden waren und daß sich beim Abziehen des Lösungsmittels eine geringe Menge (80 mg) eines Feststoffes gebildet hatte, dessen Massen- und NMR-Spektrum auf den bisher völlig unbekannten Strukturtyp von IV hinwiesen. Bei einem weiteren Versuch mit stöchiometrischen Mengen an $(NH_4)_2SO_4$ ließ sich dann in der Tat IV in größeren Ausbeuten erhalten: 5,24 g (0,02 mol) I und 1,32 g (0,01 mol) $(NH_4)_2SO_4$ wurden in 20 ml Toluol 12 h zum Sieden erhitzt, wobei Ammoniak und Methylamin entwichen. Beim Einengen des Ansatzes fiel 1 g (20%) IV weiß und pulverförmig aus. Im Rückstand befand sich unumgesetztes I zu 70% der Ausgangsmenge. Die Umsetzung hat sich demnach fast aus-

* Neue anorganische Ringsysteme. 29. Mitteilung. 28. Mitt.: M. SCHLINGMANN u. U. WANNAGAT, Z. Anorg. Allg. Chem. **429**, 74 [1977]. Zugleich 141. Mitt. der Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 140. Mitt.: U. WANNAGAT, G. EISELE u. M. SCHLINGMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **429**, 83 [1977].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. WANNAGAT, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Pockelsstraße 4, *D-3300 Braunschweig*.

schließlich gemäß 2 I + $(NH_4)_2SO_4$ → 2 $NH_3$ + 3 $CH_3NH_2$ + IV abgespielt.

Das 7.7-Dioxo-tridekamethyl-dispiro[4.5.4]-7-thia-2.3.5.9.11.12-hexasila-6.8-dioxa-1.4.10.13.14-pentazan mit metaständigem Si in den spiralen Zentren (IV) zersetzt sich bei 252 °C. Die weiße, pulverig-feinkristalline Substanz löst sich nur mäßig in Petroläther, etwas besser in Benzol, sehr gut in Methylenchlorid und Chloroform. Sie ist gegen feuchte Luft weitgehend unempfindlich. Die Struktur von IV wird bestätigt durch

a) die *Elementaranalyse* $C_{13}H_{39}N_5O_4SSi_6$, Molgew. 530,06.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 29,46 | H 7,42 | N 13,21 | S 6,05 | Si 31,79, |
| Gef. | C 29,0 | H 7,1 | N 12,8 | S 6,7 | Si 31,3. |

b) das $^1H$*-NMR-Spektrum* (Lösungsmittel Benzol/Deuterochloroform, Benzol als innerer Standard, chemische Verschiebung in $\tau$ [ppm], relative Intensitäten in Klammern): 2 Signale für $NCH_3$ bei 7,44 und 7,77 ppm im Verhältnis 4:1, 1 Signal für $SiCH_3$ bei 9,80 ppm ($NCH_3$:$SiCH_3$ = 4,8:8,1);

c) das *Massenspektrum*, nach dessen Isotopenmuster eine ungerade Zahl von C-Atomen vorliegen muß, und dessen Mol- wie Basispeak bei $m/e = 529$ (Hauptisotop), in Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht, aufgefunden wird. Als 1. Abspaltung erscheint nicht wie in anderen Silazansystemen der Verlust einer Methyl-, sondern der einer $SO_4$-Gruppe ($m/e = 433$);

d) das *Infrarotspektrum* (Verreibung in Nujol/Fluorolobe/Tripen; ab 1300 $cm^{-1}$): 1250 vs, 1205 vs, 1115 s, 1090 sh, 1055 m, 980 s, 920 s, 890 sh, 865 m, 810 m, 760 s, 745 sh, 725 sh, 660 m, 610 s, 548 m, 500 w, 475 m, 400 w, 376 m, 340 w, 310 w, 258 vw, 215 vw, in dem leider charakteristische Banden in den gleichen Bereich fallen (so z.B. $\nu_s SO_2$ mit $\varrho NCH_3$).

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für Sachhilfen, der BAYER AG, Leverkusen, für die Bereitstellung von Chlorsilanen.

[1] M. SCHLINGMANN u. U. WANNAGAT, Z. Anorg. Allg. Chem. **419**, 108 [1976].