

Sechs-, sieben- und neungliedrige Cyclosilazane mit C und O als weiteren Ringgliedern

Beiträge zur Chemie
der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, 148. Mitt.¹

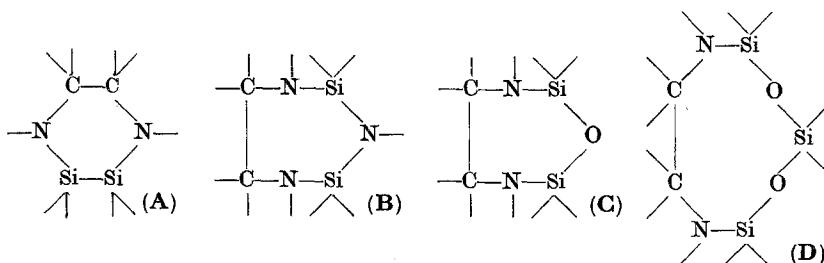
Ulrich Wannagat* und Gerd Eisele²

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 9. Dezember 1977. Angenommen 19. Dezember 1977)

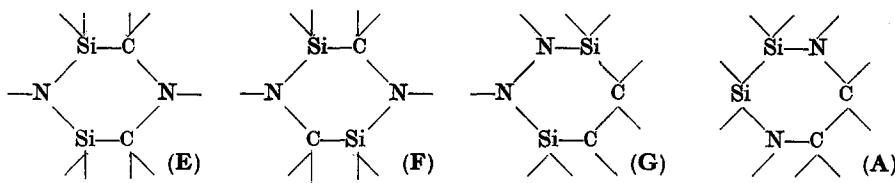
Six, Seven and Nine Membered Cyclosilazanes With Carbon and Oxygen as Additional Ring Members

We succeeded in the synthesis of two novel ring systems $C_2N_2Si_2$ (**A**) and $C_2N_2O_2Si_3$ (**D**) with six and nine ring members respectively. The seven membered ring systems $C_2N_3Si_2$ (**B**) and $C_2N_2OSi_2$ (**C**) could be confirmed by preparation of two additional compounds. The routes of synthesis can be seen scheme 1. All compounds are described in their properties and confirmed in their structure by elemental analysis, proton nmr and mass spectra (Table 1).



1. Das 2,3-Disila-1,4-diaza-cyclohexan-Ringsystem A

Sechsringssysteme der allgemeinen Ringzusammensetzung $C_2N_2Si_2$ sind in den Formen **E** und **F**³ bzw. **G**⁴ bereits bekannt. Es gelang uns, ein weiteres Ringsystem dieses Typs, das 2,3-Disilapiperazin (Schema 1: **A 1** und **A 2**) erstmalig darzustellen.



Der Syntheseweg ist aus Schema 1, Rk. (1), zu ersehen.

Darstellung (Rk. 1): 43 g (0,1 mol) einer 15proz. Butyllithiumlösung in *n*-Hexan tropfen zu 0,05 mol des *N,N'*-Dimethyl- (**I1**; 4,41 g) bzw. des *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethylen diamins (**I2**; 10,22 g), gelöst in 400 ml Petrolether (40/60°) (= *PE*). Nach 4stdg. Erwärmen unter Rückfluß erfolgt bei -15°C langsame Zugabe von 0,05 mol (9,36 g) 1,2-Dichlortetramethyldisilan (**II**) in 150 ml *PE*. Es setzt sofort LiCl-Ausscheidung ein, und im Falle von **I1** schlägt dabei der zuvor türkisfarbene Ansatz in Gelb um. Die Zugabe von 20 ml *THF* nach 1stdg. Rühren bei 20°C bewirkt eine Verdichtung des Niederschlags. Weiteres 14stdg. Rühren, kurzes (1—2 Stdn.) Erhitzen zum Sieden, Filtrieren des Niederschlags und Abziehen des Lösungsmittels bei niederem Druck führen zu rötlichen Rohprodukten, deren fraktionierende Vakuumdestillation 5,1 g **A1** (50%) bzw. 11,1 g (70%) **A2** ergeben.

Das *1,2,2,3,3,4-Hexamethylderivat A1* des *2,3-Disilapiperazins* siedet bei 46°C/3 Torr, sein *1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,2,3,3-tetramethyl-Derivat A2* bei 78°C/0,2 Torr. Beide Verbindungen liegen als klare, farblose Flüssigkeiten vor, die sich leicht mit inerten organischen Lösungsmitteln mischen. Ihre Struktur wird aus den in Tab. 1 niedergelegten Daten eindeutig bestätigt.

2. Die **2,4-Disila-1,3,5-triaza-** bzw. **2,4-Disila-3-oxa-1,5-diaza-cycloheptan-Ringsysteme B und C**

wurden in ihren in *N,N'*-Stellung nicht substituierten Verbindungen (*R* = H) bereits früher dargestellt⁵. Es schien ratsam, die Ringstrukturen durch weitere Derivate zu stützen. Dies geschah in der Synthese von **B2** und **C2** [vgl. Schema 1, Rk. (2) und (3)]. Beide Verbindungen enthalten zugleich die bisher kaum bekannten Gerüstsequenzen SiNSiNSiNSi und SiNSiOSiNSi. Die Ausbeuten waren in beiden Fällen nicht sehr befriedigend (23 bzw. 11%).

Versuche, analog ein Derivat **C1** (mit *Me* als *N*-Substituent) aufzubauen, scheiterten. Aus den Ansätzen, in denen viel polymeres Material anfiel, ließ sich nur das *1,2,2,3-Tetramethyl-1,3-diaza-2-silacyclopantan* (**VI**) isolieren (Sdp. 34°C/20 Torr: n_D^{20} 1,434; $^1\text{H-NMR}$: τ 6,93 (NCH_2), 7,36 (NCH_3), 9,71 (SiCH_3) [ppm]; Lit.⁶). Es ist durch

Schema 1: Zur Darstellung der Ringsysteme A—D ($Me = \text{CH}_3$)

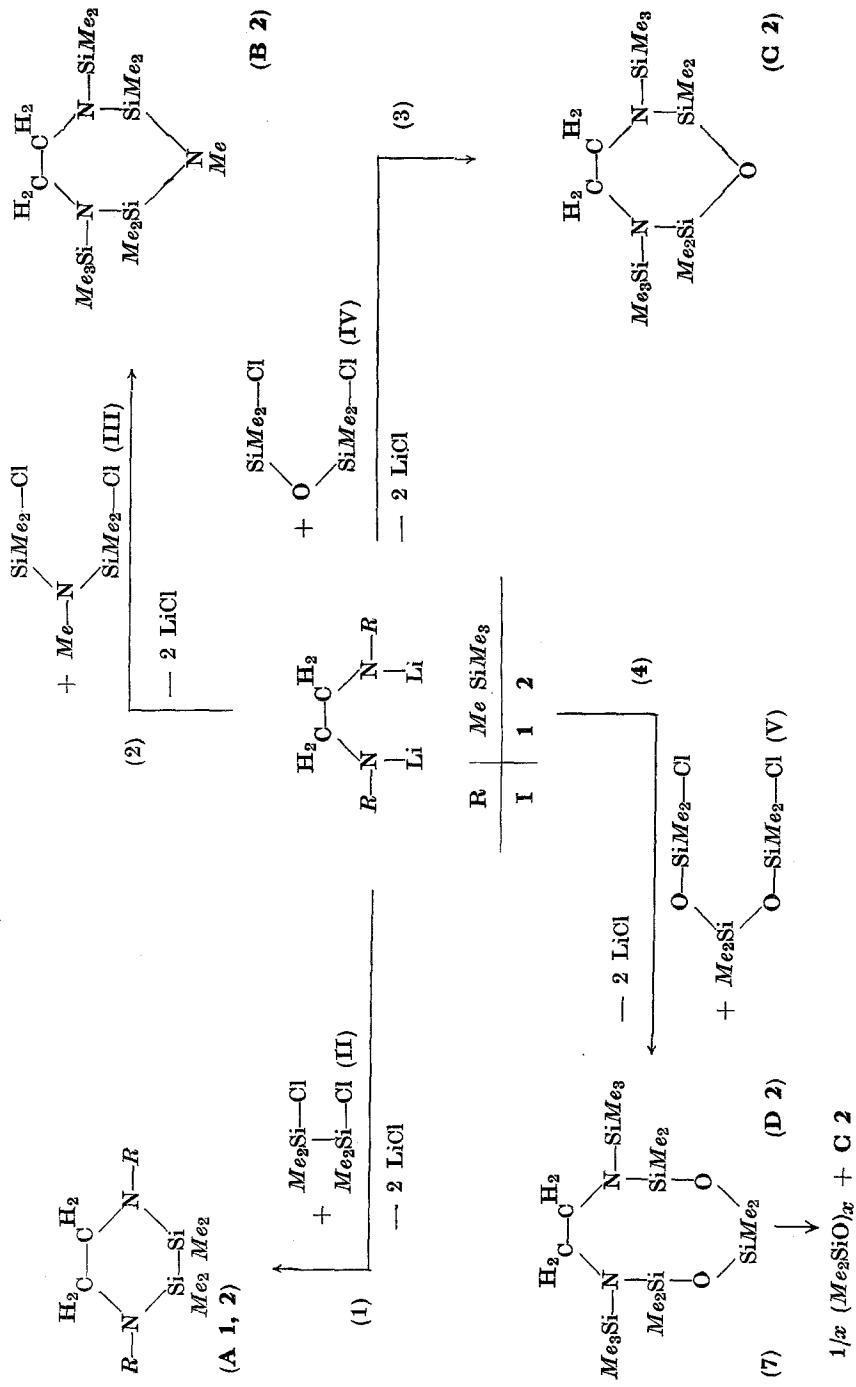


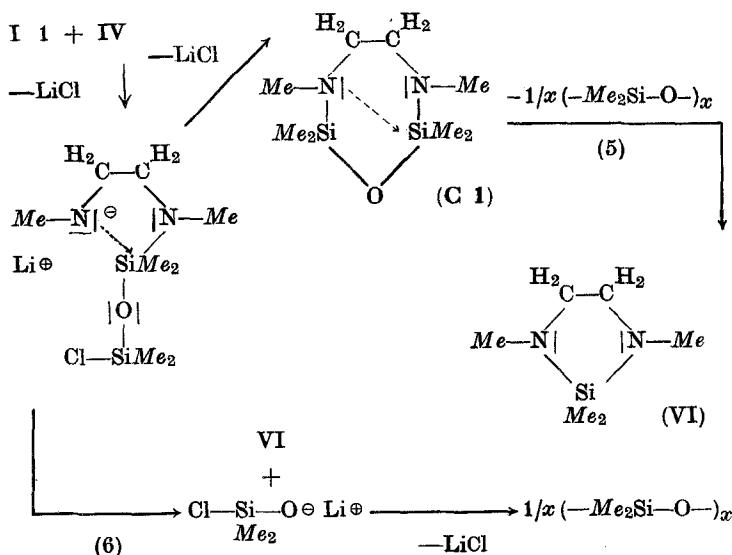
Tabelle 1. Physikalische, elementar- und strukturanalytische Daten der neu dargestellten Verbindungen^a

Lfd. Nr.	A 1	A 2	B 2	C 2	D 2
Schmp. [°C]	46/3	78/0,2	90/0,2	+ 7	+ 18
Sdp. [°C/Torr]	1,4715	1,4714	1,4689	46/0,4	74/0,2
$w_{D_4}^{20}$	0,8890	0,8890	0,9211	1,4422	1,4491
D_4^{20}	0,8827	101,4	106,4	0,8658	0,9377
MR _L	ber.	64,73	100,3	99,1	118,9
	gef.	64,17	100,3	105,1	102,3
MR _E	ber.	298,6	467,8	510,0	590,4
	gef.	297,9	469,0	510,2	592,6
Summenformel		$C_{12}H_{34}N_2Si_4$	$C_{13}H_{37}N_3Si_4$	$C_{12}H_{34}N_2OSi_4$	$C_{14}H_{40}N_2O_2Si_5$
Mol-	ber.	202,45	318,76	347,80	408,92
masse	gef.	207	308	341	397
Massen- M ⁺		318	347	334	408
spektr. BP		245	332	319	75
%C ber.	47,46	45,22	44,89	43,05	41,12
	gef.	47,2	45,5	45,0	43,4
%H ber.	10,95	10,75	10,72	10,24	9,86
	gef.	11,2	10,8	10,7	10,2
%Si ber.	27,75	35,24	32,30	33,56	34,34
	gef.	27,2	35,0	31,9	33,0
¹ H-NMR-Spektrum (Lösungsmittel, innerer Standard: Benzol; Versch. in τ[ppm])					
N—CH ₂ —C	7,06 S (4)	6,88 S (4)	7,03 S (4)	6,93 S (4)	6,88 S (4)
N—CH ₃	7,46 S (6)		7,53 S (3)		
Si(CH ₃) ₂	9,72 S (12)	9,57 S (30)	9,66 S (30)	9,68 S (30)	9,68 S (36)
Si(CH ₃) ₃		9,73 S	9,71	9,76 S	9,68 S

^a MR_L Molrefraktion nach Lorentz-Lorenz, MR_E nach Eisenlohr. Molmasse kryoskopisch in Benzol.
^b N—Si(CH₃)₂—O.
^c O—Si(CH₃)₂—O.

(in Klammern relative Intensitäten; S = Singulett)

Ringverengung aus **C1**, Rk. (5), vielleicht sogar bereits im Verlauf der **C1**-Synthese, Rk. (6), entstanden. Auch das Analogon mit H an N hatte sich als sehr zersetztlich erwiesen⁵.



Darstellung [Rk. (2) und (3)]: Reaktionsführung und Aufarbeitung wie bei Rk. (1), nur wurden an Stelle von II 0,05 mol 1,2-Dichlortetramethylsiloxan (III; 10,81 g; 100 ml PE) bzw. 1,2-Dichlortetramethylsiloxan (IV; 10,16 g) eingesetzt. Die Produkte, die nach der ersten frakt. Destillation im Feinvakuum in etwa 30–40 % Ausbeute vorlagen, mußten zur weiteren Reinigung noch ein- bis zweimal destilliert werden, wobei die Ausbeute bis auf 4,0 g (23%; **B2**) bzw. 1,9 g (11%; **C2**) absank.

*2,2,3,4,4-Pentamethyl-1,5-bis(trimethylsilyl)-2,4-disila-1,3,5-triaza-cycloheptan (**B2**)* ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die bei 90 °C/0,2 Torr siedet. Das ebenfalls farblos-flüssige *2,2,4,4-Tetramethyl-1,5-bis(trimethylsilyl)-2,4-disila-3-oxa-1,5-diaza-cycloheptan (**C2**)* siedet mit 46 °C/0,4 Torr bzw. 35 °C/0,2 Torr wie in allen anderen Fällen, in denen bei sonst gleichen Molekülen eine NCH_3^- gegen eine 0-Einheit ausgetauscht wurde, erstaunlich tiefer. Es erstarrt im Kühlschrank und schmilzt dann bei + 7 °C. Beide Verbindungen mischen sich gut mit inerten organischen Lösungsmitteln. Die Strukturen sind mit den Meßergebnissen aus Tab. 1 in Einklang.

3. Das 2,4,6-Trisila-3,5-dioxa-1,7-diaza-cyclonanon-System

ließ sich gemäß Schema 1, Rk. (4) in seinem (*Si*)*Hexamethyl-(N)bis(trimethylsilyl)*-derivat **D2** in relativ guter Ausbeute (40 %)

darstellen. Dabei trat auch hier wie bei Rk.(3) als Begleitreaktion Ringverengung unter Me_2SiO -Eliminierung ein: als Nebenprodukt fiel mit fast 20% Ausbeute **C2** an [Schema 1, Rk.(7)].

D2 schmilzt bei 18 °C und ist bei 74 °C/0,2 Torr destillierbar. Die farblose Flüssigkeit löst sich gut in inerten organischen Solventien. Ihre Struktur geht einwandfrei aus Tab. 1 hervor.

Darstellung: Reaktionsführung und Aufarbeitung der Rk.(4) erfolgte wie bei Rk.(1), nur wurden anstelle von II 0,05 mol 1,5-Dichlor-hexamethyl-trisildioxan (V; 13,87 g; 100 ml PE) eingesetzt: Frakt. Vakuumdestillation des Rohprodukts bei 0,2 Torr führte zuerst bei 35 °C zu 3,24 g (20%) **C2**, dann bei 74 °C zu 7,9 g (39%) **D2**.

4. Elementar- und strukturanalytische Ergebnisse

Sie sind in Tab. 1 zusammengefaßt und bedürfen überwiegend keiner weiteren Interpretation.

Überraschend ist die relativ niedrige Dichte von **C2**, die sich auch in der Molrefraktion nach *Lorentz-Lorenz* widerspiegelt (erwartet etwa 10², gef. 99 bei normal 1% Fehlerbreite).

Im Massenspektrum treten die Molekelpeaks M^+ jeweils in Escheinung. Die Basispeaks BP lassen sich wie folgt zuordnen: **A2** $M^+—SiMe_3$, **B2** $M^+—Me$, **C2** $M^+—Me$, **D2** $SiMe_2OH^+ (?)$.

Die ¹H-NMR-Spektren zeichnen sich durch große Klarheit und Übersichtlichkeit aus, da nur Singulets auftreten.

Weniger aufschlußreich sind die IR-Spektren und daher nicht einzeln aufgeführt (vgl. ²). Die für **C2** und **D2** charakteristischen $\nu_{as}SiOSi$ -Banden bei 1050 cm⁻¹ überdecken sich leider mit νCN . Für $\nu_{as}SiNSi$ finden sich jeweils mehrere starke Banden im erwarteten Bereich 900—1000 cm⁻¹. **A2—D2** zeigen die sehr charakteristische δ_sSiCH_3 -Bande bei 1250—1260 cm⁻¹.

Dank

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für Sachbeihilfen und der Bayer AG, Leverkusen, für die Bereitstellung von Chlorsilanen.

Literatur

¹ 147. Mitt.: U. Wannagat, M. Schlingmann und R. Schächter, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

² Mit Auszügen aus der Dissertation G. Eisele, Techn. Univ. Braunschweig, 1978.

³ H. Niederprüm und W. Simmler, Chem. Ber. **96**, 965 (1963).

- ⁴ *C. G. Pitt und K. R. Skillern*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **2**, 237 (1966); Inorg. Chem. **6**, 865 (1967).
- ⁵ *U. Wannagat, E. Bogusch, P. Geymayer und F. Rabet*, Mh. Chem. **102**, 1844 (1971).
- ⁶ *F. A. Henglein und K. Lienhard*, Makromol. Chem. **32**, 218 (1959).