

WALTER SIMMLER

Zur Kenntnis von funktionellen Si,O,N-Heterocyclen

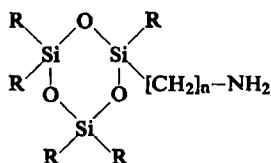
Aus dem Anorganisch-Wissenschaftlichen Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 13. Februar 1961)

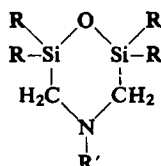
Herrn Prof. Dr.-Ing., Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von symm. Bis-brommethyl-tetramethyl-disiloxan mit mehrfunktionellen Aminen, welche als zweite Funktion Amino oder Hydroxyl in β -Stellung zur Aminogruppe besitzen, entstehen im Falle primärer Amine unter Abspaltung von Bromwasserstoff *N*-substituierte 2,6-Disila-morpholine; mit sekundären β -Hydroxyäthyl-aminen werden unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Wasser *N*-substituierte 2-Sila-morpholine gebildet. Daneben tritt noch jeweils ein höhergliedriges, cyclisches Derivat auf. Über 10 neue Verbindungen dieser Typen wird berichtet.

Man kennt eine Reihe von ringförmigen Verbindungen, in denen Si-Atome in Siloxan-¹⁾, Silazan-²⁾, Silcarban-³⁾ und ähnlicher Bindung vorliegen. Die nicht zur Ringbildung betätigten Si-Valenzen sind dabei zumeist mit Halogen-, Alkoxy-, Alkyl- oder Aryl-Gruppen abgesättigt. Weniger zahlreich sind demgegenüber organofunktionelle Siliciumverbindungen cyclischer Konstitution, also solche, die beispielsweise Hydroxyalkyl oder Aminoalkyl als Si-Substituenten aufweisen. Und zwar gilt dies gleichermaßen für organofunktionelle Gruppen am Ring³⁾ (Typ I) wie im Ring⁴⁾ (Typ II).



I „exofunktionell“



II „endofunktionell“

Im folgenden wird über neue Si,O,N-Heterocyclen berichtet, die sowohl am als auch im Ring organofunktionell sind und die in Form von 6-gliedrigen und höheren Ringen hergestellt wurden.

Methoden zur Einführung der Aminfunktion am Kohlenstoff von Organosiliciumverbindungen sind bekannt^{1,5)}, so zum Beispiel durch Aminierung von Chloralkyl-

¹⁾ W. NOLL, *Chemie und Technologie der Silicone*, S. 178, 234ff., Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 1960.

²⁾ W. SIMMLER in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), IV. Aufl., Verlag G. Thieme, Stuttgart, Bd. 6, im Druck.

³⁾ P. D. GEORGE und J. R. ELLIOT, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3493 [1955], berichten über exofunktionelle 8-gliedrige Cyclosiloxane.

⁴⁾ J. E. NOLL, J. L. SPEIER und B. F. DAUBERT, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3867 [1951].

⁵⁾ P. D. GEORGE, M. PROBER und J. R. ELLIOT, *Chem. Reviews* **56**, 1065 [1956].

siliciumverbindungen. Diese im allgemeinen recht gut verlaufenden Reaktionen führen aber dann zu Schwierigkeiten, wenn anstelle von Ammoniak oder einfachen Aminen polyfunktionelle Amine verwendet werden⁴⁾, ferner, wenn die Aminierung nicht an Silanen, sondern an Siloxanen, insbesondere Disiloxanen, vorgenommen wird³⁾ und schließlich, wenn sich das umzusetzende Chlor am α -C-Atom befindet.

Unter solchen Umständen treten unerwünschte Nebenreaktionen auf, die sich im wesentlichen als durch Spaltungen von Si—C- und Si—O-Bindungen verursacht deuten lassen und die der Zugänglichkeit definierter Produkte im Wege stehen.

Es wurde jedoch gefunden, daß im Falle von Brommethylsiliciumverbindungen anstelle der bislang untersuchten Chlormethyl-derivate in recht übersichtlichen, wenn auch zum Teil mehrstufigen Reaktionen definierte Verbindungen erhalten werden, welche wohl die zugeschriebenen Konstitutionen besitzen⁶⁾.

Um möglichst niedrigmolekulare Substanzen studieren zu können, wurden die verschiedenen multifunktionellen Amine stets mit symm. Bis-brommethyl-tetramethyl-disiloxan⁷⁾ (III) umgesetzt, zumal hierbei auch ein Ringschluß zum Sechsring zu erwarten war.

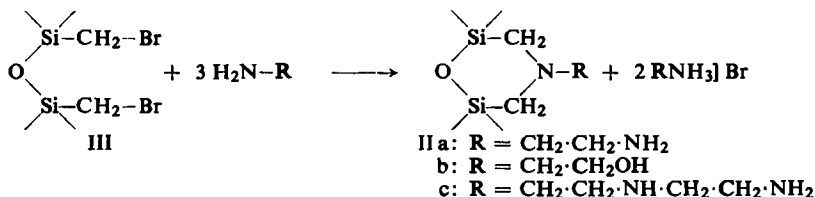
Bei jedem Amin konnten mindestens zwei Reaktionsprodukte isoliert werden: Ein 6-gliedriger Ring, der als Morpholin-Derivat aufgefaßt werden kann, und ein höhergliedriger Ring.

Für die Art der Reaktionsprodukte ist noch die Temperatur von Bedeutung und naturgemäß auch, ob ein primäres oder sekundäres Amin verwendet wird; überraschenderweise können aber auch mit sekundären Aminen 6-gliedrige Ringe entstehen.

Bis auf IIb und VIII sind alle dargestellten Heterocyclen wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeiten von geringem Amingeruch; sie sind in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich und bilden auch glatt wasserlösliche Salze.

2.6-Disila-morpholine

Am übersichtlichsten verlaufen Umsetzungen^{*)} mit primären Aminen; sie führen in erträglichen Ausbeuten zu Verbindungen von der Konstitution eines Disilamorpholins:



Mit einfachen primären Aminen wie Äthyl-⁸⁾, Isopropyl-⁴⁾ und Butylamin³⁾ konnten schon über Chlormethyl-siliciumverbindungen Disilamorpholine (II) dargestellt werden; III ermöglicht auch die Darstellung von Derivaten multifunktionaler Amine.

*) Freie Valenzstriche am Si bedeuten in allen Formeln CH_3 -Gruppen.

6) Über die Zusammenhänge von Konstitution und Spektren dieser Verbindungen wird noch an anderer Stelle berichtet.

7) J. L. SPEIER, J. Amer. chem. Soc. 73, 826 [1951].

8) A. D. PETROV, V. M. VDOVIN und K. S. PUSSEVAJA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss., Nr. 1, 143 [1960].

Äthylendiamin setzt sich mit III in Toluol-Lösung⁹⁾ in exothermer Reaktion schon bei Raumtemperatur zu 4- β -Amino-äthyl]-2.2.6.6-tetramethyl-2.6-disila-morpholin (IIa) um.

Bei einem Molverhältnis von 4:1⁹⁾ liegt die Ausbeute um 30%, bei 1.5:1 konnte kein 6-Ring isoliert werden. Der Rest besteht in beiden Fällen aus höheren Ringen. Die Anwendung eines Überschusses an Äthylendiamin ist ausreichend zur Gewinnung der Verbindung als freie (schwache) Base.

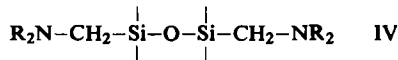
Äthanolamin setzt sich analog zu II b um. Jedoch läuft hier die Reaktion in Toluol oder auch ohne Lösungsmittel erst oberhalb von 80° mit merklicher Geschwindigkeit ab, die Ausbeute an II b ist nur mehr 10%, und schließlich ist II b im Gegensatz zu den flüssigen Verbindungen, II a und II c, fest und kann durch Sublimation bei 50°/0.2 Torr in stark lichtbrechenden Kristallen gewonnen werden.

Bis- β -amino-äthyl]-amin gibt trotz der Möglichkeit zur Bildung quervernetzter Produkte, etwa durch Kondensation aller 5 N-H-Bindungen, in völlig eindeutiger Weise noch einen 6-gliedrigen Ring (II c).

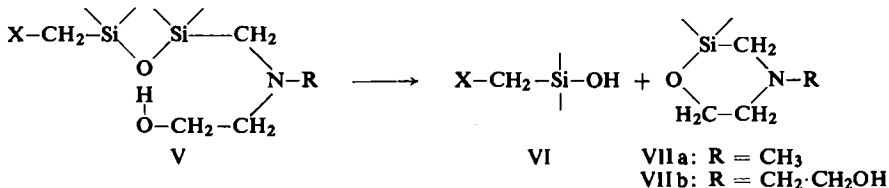
Daß es sich hier nicht um einen größeren Ring, z. B. durch Einbeziehung des 1. und 2. oder des 1. und 3. Stickstoffatoms handelt, ließ sich u. a. dadurch zeigen, daß vom Gesamtstickstoff genau $\frac{1}{3}$ als primäres und $\frac{1}{3}$ als sekundäres Amin vorliegen. Die Ausbeute der bei Raumtemperatur exotherm ablaufenden Reaktion war hier mit 42% sogar am höchsten.

2-Sila-morpholine

Bei Umsetzungen mit sek. Aminen sollte man die Bildung offener Disiloxane (IV) erwarten.



Dies um so mehr, als die Kondensation einfacher sekundärer Amine mit Si-ständigen Chlormethyl-Gruppen bekannt ist⁴⁾ und eben gezeigt wurde, daß Brommethyl-Gruppen, selbst im Disiloxan, auch mit multifunktionellen Aminen gut umgesetzt werden können. Bei längeren Siloxanen mit endständigen Brommethyl-Gruppen oder bei sekundären multifunktionellen Aminen, deren Gruppen mehr als zwei C-Atome voneinander entfernt sind, trifft dies in der Tat auch zu. Beim Disiloxan III jedoch kommt es daneben im Zuge der Umsetzung mit sekundären β -Hydroxy-äthyl]-aminen unter Aufspaltung der Siloxanbrücke zur Bildung von Monosila-morpholinen (VII), etwa nach dem Schema:



Das Silanol VI kann nun seinerseits entweder zuerst aminiert werden, worauf die Hydroxyäthylaminogruppe mit der Silanolgruppe unter Wasserabspaltung zu VII

⁹⁾ Wenn nicht anders angegeben, gilt für alle Versuche Toluol als Lösungsmittel und ein Molverhältnis III:Amin = 1:4.

cyclisiert wird oder umgekehrt kann zuerst die Verätherung und dann der Ringschluß durch Reaktion der sek. Aminogruppe mit CH_2Br eintreten; erfolgt die Wasserabspaltung, die überdies durch azeotrope Destillation nachgewiesen werden kann, durch Kondensation zweier Silanole VI, so wiederholt sich das obige Schema.

So wurden aus *N*-Methyl-äthanolamin in exothermer Reaktion das 2.2.4-Trimethyl-2-sila-morpholin (VIIa) und aus Diäthanolamin durch Erwärmen auf 100° 2.2-Dimethyl-4-[[β -hydroxy-äthyl]-2-sila-morpholin (VII b) dargestellt.

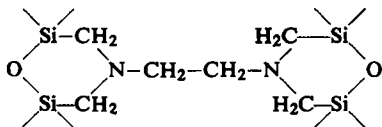
Zur Prüfung der Konstitution und auch des Bildungsschemas hinsichtlich der Rolle des Silanols VI wurde das dem Disiloxan III zugrundeliegende Brommethyl-dimethyl-chlor-silan direkt mit Diäthanolamin umgesetzt; die Reaktionsprodukte erwiesen sich identisch mit denen der Disiloxan-Spaltung.

Höhere Si,O,N-Heterocyclen

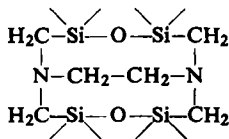
Bei der Destillation der Reaktionsgemische erhält man nach Abtrennung der 6-gliedrigen Ringe noch höher siedende Fraktionen, für welche die eben getroffene Einteilung nach Bildung und Konstitution bzw. deren Zusammenhängen nicht mehr ohne weiteres gilt. Vielmehr wird man die Entstehung der höheren Ringe in einer Kombination der vorher erläuterten Reaktionsschritte zu deuten haben, wie auch zunächst die Frage offen bleibt, ob die höheren sogleich neben den 6-gliedrigen Ringen oder erst im Laufe der Destillation gebildet werden. Denn Umlagerungen der Si—O-Bindung, katalysiert durch Amine oder deren Salze, sind bekannt¹⁾ und dürften hier wohl nicht auszuschließen sein.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Mit Äthylendiamin erhält man ein sirupöses Öl, welches alsbald erstarrt und durch Umkristallisieren aus Hexan (Nadeln) oder Vakuumsublimation (Platten) rein dargestellt werden kann. Aufgrund der Analyse kommt die Konstitution VIII oder VIIa in Betracht:



VIII



VIIa

Hiervon ist VIII als Fortführung der Grundverbindung IIa wahrscheinlicher; VIII kann auch aus dieser mit weiterem III gewonnen werden und weist abzüglich der N—H-Bande ein IIa sehr ähnliches IR-Spektrum⁶⁾ auf. Wird das Molverhältnis wie bisher⁹⁾ angewandt, so entstehen äquimolare Anteile von IIa und VIII nebeneinander; bei 3 Mol Amin auf 2 Mol III fällt VIII als Hydrobromid und als freie Base an, ohne daß IIa nachgewiesen werden kann. Für VIII spricht ferner der Befund, daß man durch Erhitzen äquimolarer Mengen von IIa und III auf über 100° direkt zum Dihydrobromid von VIII gelangt, während es für ein Dihydrobromid von VIIa einer 9-gliedrigen Grundverbindung mit allem Stickstoff als NH-Gruppen bedurft

Übersicht über die dargestellten Verbindungen

Produkt	hergestellt aus III und	Ausb. %	Schmp. corr.	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Mol.-Gew.	% C	% H	Analysen a) % N	% Si	anderes
IIa	$C_8H_{22}N_2OSi_2$	31	flüssig	65/0.3	1.4519	Ber. 218.4 Gef. 209	43.98 43.81	10.15 10.22	12.82 12.75	25.71 25.3	6.41 NH ₂ 6.4 NH ₂
VIII	$C_{14}H_{36}N_2O_2Si_4$	31	36 ^{c,d})	105/0.2	1.4568 ^b 1.4451	Ber. 376.8 Gef. 361	44.62 44.64	9.63 9.63	7.43 7.59	29.81	—
VIII	als Hydrobromid ^e)	20	fest; Z.	—	—	Ber. 457.7 Gef. —	36.73 37.03	8.14 8.22	6.12 6.29	24.54	17.45 Br 17.22 Br
IIb	$C_8H_{21}NO_2Si_2$	10	48 ^{c,d})	58/0.2	1.4389 ^c	Ber. 219.4 Gef. 220	43.78 43.48	9.64 9.54	6.38 6.25	25.60	—
X	$C_{16}H_{40}N_2O_2Si_4$	38	flüssig	150/0.3	1.4530	Ber. 420.8 Gef. 423	45.66 45.20	9.57 9.60	6.65 6.49	26.69 26.9	—
II c	$C_{10}H_{27}N_2OSi_2$	42	flüssig	94/0.1	1.4649	Ber. 257.5 Gef. 257	45.92 45.98	10.40 10.47	16.06 16.04	21.48 20.9	5.35 NH ₂ 5.38 NH ₂
IX ^f)	$C_{20}H_{44}N_6O_2Si_4$	13	flüssig	110 — 145/0.4	1.4672 — 83	Ber. 523.0 Gef. 350	45.92 45.96	10.40 10.49	16.06 16.43	21.48	5.35 NH ₂ 5.4 NH ₂
VIIa	$C_8H_{15}NOSi$	11	flüssig	28/1.0	1.4339	Ber. 145.3 Gef. 141	49.60 49.30	10.32 10.23	9.64 9.70	19.33	—
XI	$C_{13}H_{23}N_2O_2Si_4$	29	flüssig	160/1.0	1.4181	Ber. 437.9 Gef. 411	43.88 43.50	9.43 9.54	6.39 6.10	25.66 25.2	—
VIIIb	$C_7H_{17}NO_2Si$	21	flüssig	60/0.2	1.4659	Ber. 175.3 Gef. 184	47.96 47.66	9.77 9.79	7.99 8.25	16.02	—
XII ^g)	$C_{14}H_{34}N_2O_4Si_2$	20	flüssig	100/0.3	1.4520	Ber. 350.6 Gef. 271	47.96 48.10	9.77 9.85	7.99 8.04	16.02	—

a) Die Si-Bestimmungen durch Aufschluß in der Parr-Bombe ließen sich nicht in allen Fällen durchführen, da durch Gasdruck wiederholt Teile des Analysengutes verspritzten.

b) Als noch nicht erstarrte Flüssigkeit unmittelbar nach der Destillation.

c) Als n_D^{20} der Schmelze der durch Vakuumsublimation gereinigten Verbindung.

d) Doppelbrechende, vermutlich monokline Kriställchen.

e) Erhalten neben VIII bei einem Molverhältnis von 3 Amin : 2 III.

f) Das Mol.-Gew. entspricht einem äquivalenten Gemisch von II c und IX.

g) Das Mol.-Gew. entspricht etwa einem äquivalenten Gemisch von VIIIb und XII.

Mit Diäthanolamin schließlich liegt ein der Umsetzung mit Bis- $[\beta$ -amino-äthyl]-amin ähnlicher Fall vor; auf Grund der dem niederen Ring VII b gleichen Analysen und sehr ähnlichen IR-Spektren⁵⁾ dürfte es sich um ein Gemisch von VII b mit seinem Si—O—C-Dimeren XII handeln.

Die bei Polysiloxanen¹⁾ (auch Alkoxypolysiloxanen²⁾) ganz geläufige Reaktion, durch Erhitzen mit Alkalihydroxyden im Vakuum unter Bildung niedrigmolekularer Ringe eine Depolymerisation durchzuführen, ließ sich auch hier anwenden. Gibt man dem von VII b befreiten Destillationsrückstand katalytische Mengen Kaliumhydroxyd zu, so erhält man nochmals VII b, ohne daß XII mit übergeht. Es kann daher angenommen werden, daß bei Versuchen, die Dimeren IX und XII zu destillieren, ihre Basizität selbst schon zum Teil ausreicht, um ihre eigene Depolymerisation zu katalysieren.

Für Aufnahme und Auswertung von IR- und Protonenresonanz-Spektren danke ich den Herren Dr. W. MEISE und Dr. H. WALZ; für Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. W. NOLL.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Als Standardansatz zur Darstellung der in der Tabelle charakterisierten Verbindungen wurden jeweils 2 Mol Amin in 200 ccm Toluol vorgelegt und 0.5 Mol III (160 g) im Laufe von 4 Std. unter Rühren tropfenweise zugefügt; nicht bei Raumtemperatur ablaufende Reaktionen wurden durch Erwärmen auf über 80° in Gang gebracht. Nach Dekantieren vom Hydrobromid wurde destilliert.

MARGOT BECKE-GOEHRING und WENDEL LEHR

Über Phosphorstickstoff-Verbindungen, XII¹⁾

Ein neues Phosphornitrid-chlorid, P₃NCl₁₂

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 15. Februar 1961)

Herrn Professor E. Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Reaktion von PCl₅ mit NH₄Cl in Lösungsmitteln nicht zu kleiner Dielektrizitätskonstante entsteht in guter Ausbeute P₃NCl₁₂, dessen Konstitution durch chemische Umsetzungen, Messung der elektrischen Leitfähigkeit und Untersuchung des kernmagnetischen Resonanzspektrums geklärt wurde, und die der eines Salzes [Cl₃P=N—PCl₃] [PCl₆] entspricht.

Phosphorpentachlorid liegt bekanntlich in der Gasphase in Form von PCl₅-Molekülen vor, während im festen Zustand [PCl₄][PCl₆] vorhanden ist²⁾. In Lösungen

¹⁾ XI. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING, E. FLUCK und W. GOETZE, Chem. Ber. 94, 1383 [1961].

²⁾ Vgl. J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, Vol. I, S. 236 ff., Interscience Publ., New York 1958; D. CLARK, H. M. POWELL und A. F. WELLS, J. chem. Soc. [London] 1942, 642.