

HANS NIEDERPRÜM und WALTER SIMMLER

Zur Kenntnis von funktionellen Si-Heterocyclen, III¹⁾

2.6- und 2.5-Disila-piperazine

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

(Eingegangen am 28. September 1962)

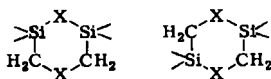
Durch Umsetzung von Brommethyl-dimethyl-chlor-silan und -äthylamino-silanen mit Ammoniak oder primären Aminen wurden, teils über die isolierbaren Zwischenstufen wie 1.3-Bis-brommethyl-disilazane, die 2.6- und 2.5-Disila-piperazine dargestellt. Salzbildung und Umaminierungen wurden untersucht; Isomerisierungen wurden nicht beobachtet. Die 2.5-Isomeren entstehen neben den 2.6-Isomeren, falls Amine mit größeren Resten am Stickstoff eingesetzt werden.

Die Auffindung der Kondensationsfähigkeit von β -Sila-äthylbromiden gegenüber Alkoholen¹⁻³⁾, Aminen^{1,4-7)} und Mercaptanen^{1,8)} ermöglichte kürzlich die Darstellung von Monosila-morpholin^{1,5,6)}, -dioxan^{1,3)}, -oxathian^{1,8)} und -piperazin^{1,7)}. All diesen Synthesen ist gemeinsam, daß sie sehr häufig von Zahl und Art der übrigen Substituenten abhängen, und zwar sowohl am Si-Atom wie im H-X-aktiven Kondensationspartner¹⁾.

Zum näheren Studium dieser Abhängigkeit wurde daher versucht, in die bisher hauptsächlich untersuchte Reihe der β -Sila-äthylbromide, wie die Si-substituierten Halogeno-, Alkoxy- und Siloxy-Derivate¹⁻⁸⁾, die bislang noch nicht bekannten Silamino-Derivate⁷⁾ einzubeziehen; ihre Darstellung und Umsetzung zu Disila-piperazinen wird beschrieben.

ZUR KONSTITUTION

Für 6-gliedrige, C_α -endofunktionelle Disila-Heterocyclen sind zwei Konstitutionen möglich, die der 2.6- und der 2.5-Derivate:



1) II. Mitteilung: W. SIMMLER, Chem. Ber. 96, 349 [1963].

2) FARBENFABRIKEN BAYER AG (W. SIMMLER), Belg. Pat. 603832 [1961].

3) FARBENFABRIKEN BAYER AG (W. SIMMLER), Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. F 36904 [1962].

4) FARBENFABRIKEN BAYER AG (W. SIMMLER), Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. F 31238 [1960].

5) W. SIMMLER, Chem. Ber. 94, 1585 [1961].

6) W. SIMMLER, W. MEISE und H. WALZ, Angew. Chem. 73, 547 [1961]; Z. anorg. allg. Chem. 314, 245 [1962].

7) FARBENFABRIKEN BAYER AG (H. NIEDERPRÜM und W. SIMMLER), Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. F 37503 [1962].

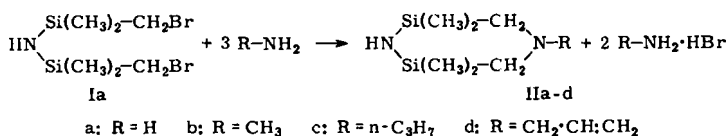
8) FARBENFABRIKEN BAYER AG (W. SIMMLER und H. NIEDERPRÜM), Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. F 37208 [1962].

Die 2.6-Derivate sind in glatter Reaktion erhältlich, wenn das eine Heteroatom X Sauerstoff, das andere Heteroatom aber davon verschieden ist. Beispiele sind die 2.6-Disila-morpholine^{5,6,9-11}) und -oxathiane^{12,13}). Sind jedoch beide Heteroatome X einander gleich, wie in den Disila-dioxanen^{14,15}) und -dithianen¹²), so beobachtet man unter Bedingungen, welche die Bildung von 2.6-Derivaten erwarten lassen, eine Isomerisierung zu 2.5-Heterocyclen.

Von den bisher nicht bekannten Disila-piperazinen konnten wir aber reine 2.6-Derivate und unter gewissen Bedingungen die Gemische von 2.6- und 2.5-Isomeren nebeneinander darstellen⁷). Nun ist eine nachträgliche Umlagerung von einmal gebildetem 2.6- in das 2.5-Derivat unwahrscheinlich, weil dazu eine Lösung der C—X-Bindung erforderlich wäre; vielmehr zeigen die folgenden Ergebnisse, daß für beide Ringtypen verschiedene Reaktionswege vorliegen, die unter Umständen gleichzeitig besprochen werden können.

STAMMVERBINDUNG UND 4-ALKYL-2.6-DISILA-PIPERAZINE

Primäre aliphatische Amine, wie Methylamin, n-Propylamin und Allylamin, geben mit 1.3-Bis-brommethyl-1.1.3.3-tetramethyl-disilazan (Ia) in glatter Reaktion, z. T. schon bei Raumtemperatur, 4-Alkyl-2.6-disila-piperazine II:



Es muß allerdings auf die Schwierigkeit hingewiesen werden, diese Verbindungen völlig rein zu erhalten. Verunreinigungen sind mitsublimierte Hydrobromide, durch Amin-Austausch (siehe nachfolgend) entstandene *N,N'*-Dialkyl-piperazine sowie durch Hydrolyse gebildete Disila-morpholine; letztere weisen einen nur geringfügig niedrigeren Siedepunkt auf. Zu Vergleichszwecken haben wir bisher nicht bekannte 2.6-Disila-morpholin-Derivate aus Methylamin und Allylamin dargestellt; auch bei ihnen liegt die antisymmetrische Si—O—Si-Valenzschwingung bei 10.15 μ , was auf einen Siloxanvalenzwinkel um 115° hinweist⁶). Bemerkenswerterweise zeigen auch alle 2.6-Disila-piperazine eine antisymmetrische Si—N—Si-Valenzschwingung, die gegenüber der Lage in offenen Silazanen ins langwellige Gebiet verschoben ist; man wird hier ebenfalls eine Deformation des Valenzwinkels anzunehmen haben¹⁶).

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

10) P. D. GEORGE und J. R. ELLIOT, J. Amer. chem. Soc. 77, 3493 [1955].

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

12) M. WIEBER, Dissertat. Univ. München 1961.

13) M. SCHMIDT und M. WIEBER, Chem. Ber. 94, 1426 [1961].

14) DOW CORNING CORP. (B. A. EYNON), Amer. Pat. 2898346 [1959]; C. 1960, 10067.

15) J. L. SPEIER, M. P. DAVID und B. A. EYNON, J. org. Chemistry 25, 1637 [1960].

16) Alle dargestellten Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer Konstitution durch IR- und ¹H-NMR-Spektren geprüft, worüber noch berichtet wird. Den Herren Dr. W. MEISE und H. WALZ sei an dieser Stelle herzlich gedankt, ebenso Herrn Dr. K. WRABETZ für gaschromatographische Untersuchungen.

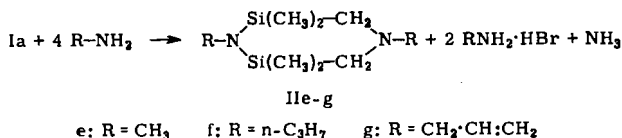
Die Darstellung der Stammverbindung IIa ($R = H$) aus I und Ammoniak ist schwieriger. Selbst in siedendem Toluol läuft die Reaktion nur sehr langsam ab, wie überhaupt die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Darstellung der Disila-piperazine in hohem Maße von der Art desamins, insbesondere seiner Basizität abhängt. Als Reaktionsprodukt erhält man ein äquimolares Gemisch von Ammoniumbromid und dem Hydrobromid von IIa. Frei von Ammoniumbromid erhält man letzteres am besten als Nebenprodukt bei der Herstellung von Ia aus Brommethyl-dimethylchlor-silan (III) und Ammoniak.

Zum Vergleich wurde auch die Umsetzung des 1.3-Bis-brommethyl-tetramethyldisiloxans mit Ammoniak — die anscheinend noch langsamer verläuft — untersucht; es resultierte das analoge Reaktionsprodukt, nämlich ein äquimolares Gemisch von NH_4Br und dem Hydrobromid des 2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-morpholins.

Es gelingt in beiden Fällen nicht, durch Einwirkung überschüssigen Ammoniaks — auch in Gegenwart eines tertiärenamins wie $(C_2H_5)_3N$ — die offensichtlich stark basischen, freien Verbindungen zu isolieren. Auch die Einwirkung alkoholischer Laugen führt nicht zur freien Base. Die am C_α -Atom haftende, stark elektronenanziehende Ammoniumgruppierung erleichtert eine hydrolytische Spaltung der Si-C-Bindung, wie sie auch im Falle anderer stark elektronenanziehender Reste, wie Si-Cyanmethyl^{17,18)} oder Si-Perfluoralkyl¹⁹⁾, bekannt ist.

1.4-DIALKYL-2.6-DISILA-PIPERAZINE

Bei höheren Temperaturen und Überschuß an Amin bilden sich aus Ia unter Ammoniakaustritt die an beiden Stickstoffatomen alkylierten 2.6-Disila-piperazine IIe-g nach:



Diese gut verlaufende Darstellungsmethode für *N,N'*-Dialkyl-2.6-disila-piperazine beruht auf der bekannten Silylamin-Amin-Austauschreaktion^{20,21)}; die Rolle des protonenliefernden Katalysators übernimmt das primär ausgefallene Alkylammoniumbromid.

Der Weg über Ia durch Kondensation und Umaminierung erscheint uns vorteilhafter als der durch Umsetzung eines *N*-alkylierten Disilazans vom Typ I mit dem entsprechenden primären Amin.

2.5-DISILA-PIPERAZINE

Disila-piperazine erhält man auch durch Umsetzung von III mit einem Überschuß an primären Aminen, allerdings besteht das Reaktionsprodukt dann aus einem Gemisch von 2.6- (II) und 2.5-Isomeren (V). Da sich solche Gemische weder destillativ

¹⁷⁾ C. R. HAUSER und C. R. HANCE, J. Amer. chem. Soc. 74, 5091 [1952].

¹⁸⁾ R. H. KRIEBLE und J. R. ELLIOTT, J. Amer. chem. Soc. 68, 2291 [1946].

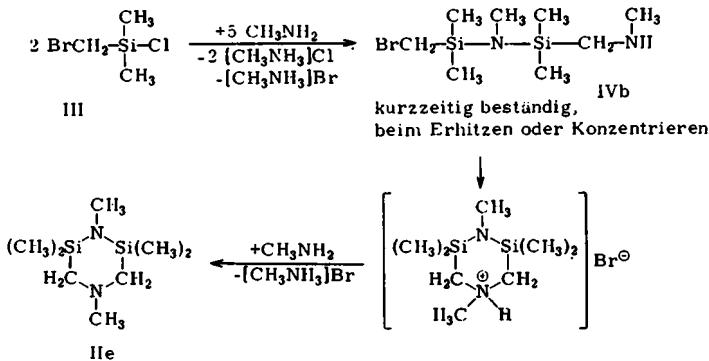
¹⁹⁾ P. D. GEORGE, M. PROBER und J. R. ELLIOTT, Chem. Reviews 56, 1095ff. [1956].

²⁰⁾ R. FESSENDEN und J. S. FESSENDEN, Chem. Reviews 61, 369 [1961].

²¹⁾ R. FESSENDEN und D. F. CROWE, J. org. Chemistry 26, 4638 [1961].

noch gaschromatographisch trennen ließen, erfolgte der Nachweis durch quantitative Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren¹⁶⁾.

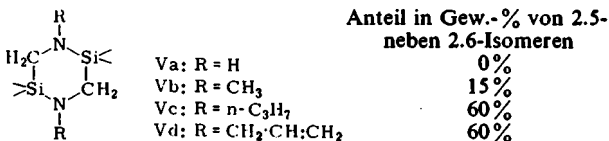
Die Umsetzungen mit Methylamin studierten wir genauer, um einen näheren Einblick in die Reaktion zu erhalten. Bei der Einwirkung von 3 Mol CH_3NH_2 auf 2 Mol III kann das entsprechende Disilazan IVb isoliert werden. Leitet man dagegen so lange gasförmiges Methylamin in eine benzolische Lösung des Silans III, bis sich im Gasraum ein Amin-Überschuß bemerkbar macht, so kann durch Filtration ein Gemisch von 1 Mol $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ und etwa 0.5 Mol $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ isoliert werden. Aus dem zunächst klaren Filtrat scheidet sich beim Eindampfen ein Kristallbrei aus, der nach Analyse aus dem Hydrobromid des 1.2.2.4.6.6-Hexamethyl-2.6-disilapiperazins (IIe) besteht. Hieraus kann mit Triäthylamin oder auch Natriumamid die freie Base gewonnen werden. Kernmagnetische Untersuchungen lassen erkennen, daß das auf diesem Wege dargestellte Disila-piperazin praktisch ausschließlich aus dem 2.6-Isomeren besteht:



IIe

Ein unter diesen Bedingungen etwa daneben gebildetes 2.5-Isomere verbleibt im Filtrat, da die Silylamine infolge der Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs in die 3d-Orbitale des Siliciums nur noch schwach basische Eigenschaften zeigen^{22,23)} und zur Salzbildung kaum noch befähigt sein dürften.

2.5-Isomere V werden erst dann erhalten, wenn III in einen Überschuß von Amin eingetropft wird; ihr Anteil im Gemisch neben den 2.6-Isomeren ist um so größer, je größer der Rest am N-Atom:



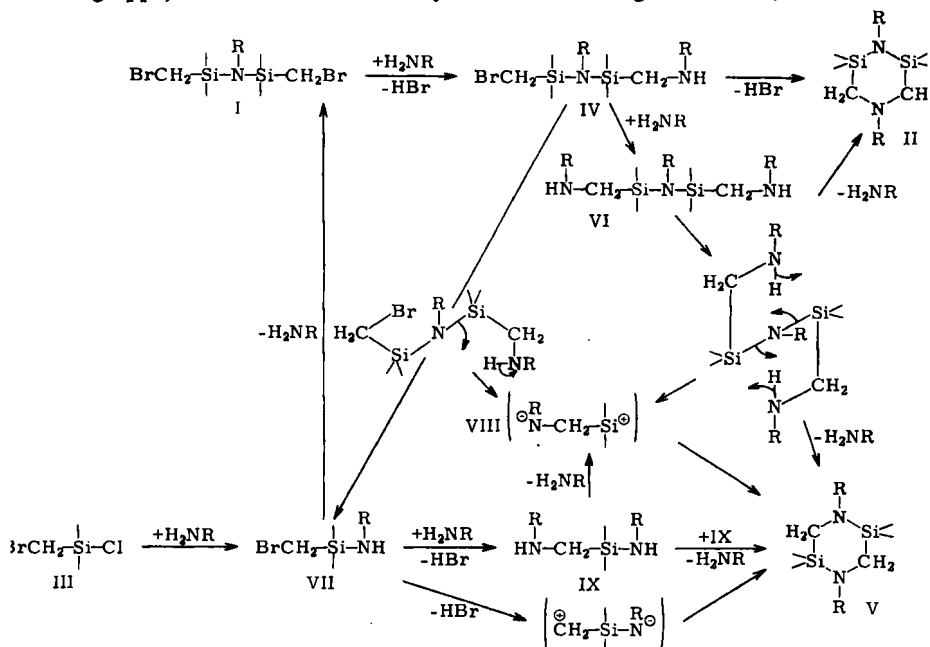
Aus diesem Befund und daraus, daß die Kondensation zu N-substituierten Disilazanen um so schwieriger ist, je größer der Rest am Stickstoff²²⁾, folgt, daß die 2.5-Isomeren wahrscheinlich nicht über Disilazane I \rightarrow IV \rightarrow VI, sondern aus intermediären Silylaminen VII entstehen.

22) C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, S. 339, Butterworths Scientific Publications, London 1960.

23) U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, *Z. anorg. allg. Chem.* **308**, 339 [1961].

REAKTIONSWEGE UND ZWISCHENVERBINDUNGEN

Ein für die Bildung der Disila-piperazine – und Entsprechendes gilt zumindest in Teilen für die -dioxane und -dithiane – allgemein zutreffendes Reaktionsschema läßt sich folgendermaßen wiedergeben. Das Chlorsilan III reagiert zunächst zum Silylamin VII, welches bei kleinen Resten am Stickstoff rasch zum Disilazan I kondensiert. Dieses geht unter partieller C—Br-Substitution in ein Aminomethyl-brommethyl-sililazan IV über, welches sich schließlich intramolekular zum 2.6-Isomeren II cyclisiert. Dieser Reaktionsfolge III → VII → I → IV → II dürfte der Hauptanteil bei der Bildung der 2.6-Isomeren entsprechen. Weitere Reaktionen der Zwischenverbindung IV bestehen in der intramolekularen Spaltung der Silazanbindung durch die Aminogruppe, wobei einerseits das Silylamin VII zurückgebildet wird, andererseits



Anmerkungen: Das zur Bindung des abgespalteten HBr nötige Acceptoramin ist nicht mit aufgeführt;

Die freien Si-Valenzen sind mit Methylgruppen besetzt;

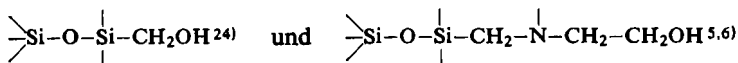
anstelle von NR kann NH , anstelle von NHR kann NR_2 stehen.

eine instabile Zwischenverbindung VIII entsteht, die sich zum 2.5-Isomeren V dimerisiert. IV kann außerdem unter weiterer C—Br-Substitution ein Bis-aminomethyl-disilazan VI ergeben, doch ist es, falls es überhaupt zur Bildung nennenswerter Mengen von VI kommt, wahrscheinlicher, daß dessen Abspaltung von Amin nicht aus den Endgruppen stammt und II ergibt, sondern von einer Spaltung der Silazanbindung unter Bildung von V herrührt.

Letztere Reaktion dürfte auch für die Darstellung des V-analogen 2.5-Disiladioxans¹⁴⁾ aus dem VI-analogen Bis-hydroxymethyl-tetramethyl-disiloxan²⁴⁾ zu-

²⁴⁾ J. L. SPEIER, B. F. DAUBERT und R. R. MCGREGOR, J. Amer. chem. Soc. 71, 1474 [1948].

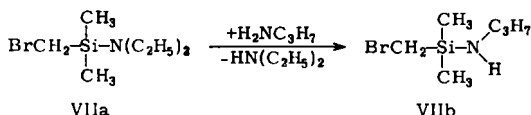
treffen, zumal Spaltungen der Siloxanbindung durch alkoholische Hydroxylgruppen in Anordnungen wie



nachgewiesen wurden.

Ringschlüsse direkt von Endgruppen nach Art von VI \rightarrow II sind bislang nur von Mercaptogruppen in 1.3-Bis-mercaptopmethyl-disiloxanen beobachtet worden¹³⁾; Mercaptopmethylgruppen in ähnlichen Verbindungen verhalten sich bereits wieder wie NH- und OH-Gruppen. So entsteht bei der Umsetzung des I-analogen 1.3-Bis-chlormethyl-tetramethyl-disilazan und Schwefelwasserstoff¹²⁾ ein V-analoges 2.5-Disila-dithian, d. h. vergleichbar VI \rightarrow V unter Abspaltung von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff je nachdem, ob in der analogen Reihe I \rightarrow IV \rightarrow VI infolge der bekannten Spaltungen von Si-N-Si- oder Si-S-Si-Gruppen durch HS-Verbindungen²⁵⁾ ein Disilazan erhalten blieb oder in ein Disilthian übergeführt wurde.

Dieser im Falle der Disila-dioxane und -dithiane zu den 2.5-Isomeren führende Weg VI \rightarrow V ist für die Disila-piperazine sicher von untergeordneter Bedeutung. Vielmehr wird das Silylamin VII bei großen Resten am Stickstoff so lange stabil sein, daß seine Kondensation zum Disilazan I unter Umständen langsamer verläuft als seine C-Br-Substitution zu einem Aminomethyl-silylamin IX. Dieses kann dann unter Abspaltung von Amin, und zwar intramolekular über die instabile Zwischenverbindung VIII unter Dimerisierung oder intermolekular direkt das 2.5-Isomere V ergeben. Einen höheren Anteil an 2.5-Isomeren zu gewinnen, versuchten wir dadurch, daß anstelle der noch zu Disilazanen gemäß VII \rightarrow I \rightarrow IV kondensationsfähigen Alkyl-silyl-amine VII die nicht mehr kondensationsfähigen Dialkyl-silyl-amine $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{NR}_2$ eingesetzt wurden. Von dieser Verbindungsklasse ließ sich das Brommethyl-dimethyl-diäthylaminosilan VIIa gut herstellen; es reagierte aber mit n-Propylamin wieder zum Gemisch der 1.4-Dipropyl-2.5- bzw. -2.6-disila-piperazine. Bemerkenswerterweise wurden auch auf diesem Wege 60% 2.5-Isomeres erhalten, genau so viel wie aus III und Propylamin direkt. Eine gemeinsame Zwischenverbindung, etwa VIIb, in diesem Fall entstanden durch Umaminierung von VIIa und Propylamin, ist daher wahrscheinlich:



Von vier der diskutierten fünf stabilen Zwischenverbindungen konnten einige Vertreter gefaßt bzw. isoliert werden:

Ia entsteht durch Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf III in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen um 0°; es fällt praktisch nur NH₄Cl aus, und aus dem Filtrat läßt sich Ia in guter Ausbeute bei vermindertem Druck abdestillieren⁷⁾.

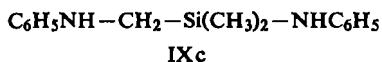
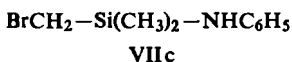
²⁵⁾ W. SIMMLER in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), IV. Auflage, Bd. 6, Verlag G. Thieme, Stuttgart, im Druck.

Ia ist ein farbloses Öl, das sich beim Stehenlassen allmählich nach Gelbbraun verfärbt und oberhalb von 120° unter Bildung stark zu Tränen reizender Stoffe zersetzt.

Auch das im Vergleich zu NH₃ stärker basische Methylamin reagiert bei -70° mit III primär nur unter Bildung des entsprechenden Ib; aber schon ein geringer Überschuß an Amin substituiert schnell die Brommethyl-Gruppe.

Die Zwischenstufe IV wurde aus III und Methylaminüberschuß bei Raumtemperatur als in Lösung kurzzeitig beständiges Derivat IVb erhalten.

Die Zwischenstufen VII und IX ließen sich isolieren, als versucht wurde, *N*-Phenyl-disila-piperazine aus III und Anilin darzustellen. Entweder läuft hierbei die langsamere Reaktionsfolge III → VII → IX → V so langsam ab, daß das Brommethyl-dimethyl-anilino-silan VIIc und das Anilinomethyl-dimethyl-anilino-silan IXc abdestilliert werden konnten



oder aber die bekannte²⁶⁾ reversible Spaltung der Si-N-Bindung durch Ammoniumhalogenide veranlaßt ihre Bildung im Gleichgewicht neben Kondensationsprodukten nach Art von V.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Analysen und physikalische Daten der Piperazine und Zwischenstufen siehe Tab. S. 973).

1.3-Bis-brommethyl-tetramethyldisilazan (Ia) und 2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-piperazinumbromid (IIa): In eine eisgekühlte Lösung von 375 g (2 Mol) *Brommethyl-dimethyl-chlor-silan* (III) in 1 l wasserfreiem Benzol wurde so lange gasförmiges, trockenes *Ammoniak* eingeleitet, bis ein NH₃-Überschuß im Gasraum auftrat. Die ausgefallenen Salze wurden filtriert, gut mit Benzol und Äther gewaschen und getrocknet. Durch Auflösen in Wasser und Titration wurde ein Umsatz von 92%, bez. auf Chlorid, und von 10%, bez. auf Bromid, festgestellt. Das Filtrat wurde i. Wasserstrahlvak. eingedampft, wobei erneut geringe Mengen Salze ausfielen. Sie erweisen sich als *Hydrobromid des 2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-piperazins* (IIa), Schmp. 270° (Zers.).

Aus dem Filtrat wurden durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne beim Sdp.₁ 75–80° 256 g Ia isoliert. Durch erneute Destillation erhielten wir Ia in reiner Form (99-proz. nach gaschromatographischer Untersuchung).

2.2.4.6.6-Pentamethyl-2.6-disila-piperazin (IIb): In eine auf -20° gekühlte Lösung von 1 Mol Ia in 600 ccm absol. Äther wurden 1.5 Mol *Methylamin* im Argonstrom eingeleitet. Nach 8stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Hydrobromid abfiltriert. Durch Titration ergab sich ein Umsatz von 72%. Aus dem Filtrat wurden durch fraktionierte Destillation 55 g IIb isoliert.

2.2.6.6-Tetramethyl-4-n-propyl-2.6-disila-piperazin (IIc): 160 g (0.5 Mol) Ia in 100 ccm absol. Äther wurden tropfenweise mit 80 g (1.5 Mol) *n-Propylamin* in 300 ccm Äther versetzt. Nach 8stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert und durch Titration ein Umsatz von 70% festgestellt. Aus dem Filtrat konnten durch Eindampfen, erneutes Filtrieren und fraktionierte Destillation 60 g IIc isoliert werden.

²⁶⁾ H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5802 [1951].

2.2.6.6-Tetramethyl-4-allyl-2.6-disila-piperazin (IId): Wie vorstehend wurden 0.5 Mol *Ia* und 1.5 Mol *Allylamin* umgesetzt; isoliert wurden 21 g *IId*.

1.2.2.4.6.6-Hexamethyl-2.6-disila-piperazin (IIe)

a) Ohne 2.5-Isomeres *Vb*: In eine Lösung von 187.5 g *III* (1 Mol) in 600 ccm wasserfreiem Benzol wurde bei 0° unter Rühren *Methylamin-Gas* eingeleitet. Durch Absaugen, Waschen mit Benzol und Trocknen an der Ölpumpe wurden 132 g eines Gemisches von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{]Br}$ und $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{]Cl}$ isoliert; die Titration ergab einen Umsatz von 100%, bez. auf Cl^\ominus , und von 55%, bez. auf Br^\ominus . Das Filtrat wurde unter Evakuieren eingedampft, wobei weitere Salze ausfielen; schließlich erstarrte die ganze Lösung weitgehend. Durch Absaugen, Waschen mit Benzol und Äther wurden 101 g (etwa 71% d. Th.) des *Hydrobromids* von *IIe* isoliert, Schmp. 240° (Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}_2 \cdot \text{HBr}$ (283.4) Ber. C 33.90 H 8.18 Br 28.20 N 9.89 Si 19.83
Gef. C 33.48 H 8.15 Br 27.95 N 9.76 Si 18.55

Das IR-Spektrum zeigt die Si—N—Si-Frequenz bei 10.85 μ . Das Hydrobromid wurde dann 4 Stdn. mit 150 ccm Benzol und 100 ccm Triäthylamin gekocht. Nach Abfiltrieren des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HBr}$ (gef. und ber. 44.0% Br) konnten 60 g *IIe* abdestilliert werden.

b) Mit 2.5-Isomerem *Vb*: In 500 ccm flüssiges *Methylamin* wurden bei etwa -20° 375 g (2 Mol) *III* eingetropt. Nach einigen Stdn. wurde die klare Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und mit 300 ccm Äther 2 Stdn. gekocht. Dann wurde filtriert und mit Äther gewaschen. Die Salze bestanden aus einem Gemisch von fast 1 Mol $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{]Cl}$ und 0.74 Mol $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{]Br}$. Das Filtrat wurde eingedampft und der teilweise erstarrte Rückstand mit 300 ccm Benzol und 200 ccm Triäthylamin gekocht. Nach Filtrieren und Destillieren wurden 135 g *IIe* + *Vb* (etwa 67% d. Th.) isoliert; Sdp.₁₈ 73—75°, n_D^{20} 1.4516. Nach dem Gaschromatogramm ist der Reinheitsgrad 100%; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt jedoch nach Auswertung der Flächenverhältnisse die Anwesenheit von ca. 15% des 2.5-Isomeren *Vb*.

1.4-Di-*n*-propyl-2.2.6.6-tetramethyl-2.6-disila-piperazin (IIf): 160 g (0.5 Mol) *Ia* in 200 ccm Benzol werden mit 130 g (2.2 Mol) *n*-Propylamin in 200 ccm Benzol versetzt, einige Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und dann noch 4 Stdn. gekocht bis zum Aufhören der NH_3 -Entwicklung. Isoliert wurden 98% $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$. Destillation des Filtrats ergab 93 g *IIf* von 99-proz. Reinheit nach Gaschromatogramm und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

1.4-Di-allyl-2.2.6.6-tetramethyl-2.6-disila-piperazin (IIg): Wie vorstehend wurden 160 g *Ia* (0.5 Mol) mit 114 g (2 Mol) *Allylamin* umgesetzt; Ausb. an Hydrobromid 97.2%. Isoliert wurden 46.4 g *IIg*; ein beträchtlicher Vorlauf bestand aus *IId*.

Isomerengemisch von *IIf* und 1.4-Di-*n*-propyl-2.2.5.5-tetramethyl-2.5-disila-piperazin (*Vc*)

a) 187.5 g (1 Mol) *III* werden in 600 ccm Benzol mit 212 g (3.6 Mol) *n*-Propylamin versetzt und 5 Stdn. gekocht. Die Analyse der abfiltrierten Salze ergab einen Umsatz von 100%, bez. auf Cl^\ominus , und von 76.2%, bez. auf Br^\ominus .

Bei versuchter Destillation sublimierten Salze an den Kühler; nach Analyse und IR-Spektrum bestehen sie hauptsächlich aus dem Hydrobromid von *IIf*. Eine Fraktion aus *IIf* und *Vc* konnte schließlich bei Sdp.₁₇ 125° abdestilliert werden; n_D^{20} 1.4559, ber. N 10.83, gef. N 10.75.

Nach gaschromatographischer Untersuchung ist die Substanz 93-proz., doch zeigt der Hauptpeak, der die gleiche Retentionszeit wie *IIf* hat, eine Schulterbande; dies ist ein erster Hinweis auf ein Isomerengemisch.

Das IR-Spektrum ist linienreicher als das Spektrum von *IIf*. Das protonenmagnetische Resonanzspektrum bestätigt schließlich an Hand zweier Signale für Si— CH_2 —N und Si— CH_3 ,

Übersicht der rein dargestellten 2,6-Disila-piperazine II und ihrer Zwischenstufen I, VII und IX
(Außer Ia und IXc sind alle Verbindungen flüchtig)

Produkt	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	d_4^{20}	Mol.-Gew.	C	H	Analysen Br	N	Si
IIa	ca. 5	—	—	—	Ber. 255.3 Gef. —	—	—	31.3 31.25	10.97 10.93	—
IIb	59	66/15	1.4503	—	Ber. 188.4 Gef. 204	44.62 44.74	—	—	14.87 14.30*)	—
IIc	56	81/11	1.4505	—	Ber. 216.5 Gef. 220	49.93 49.82	—	—	12.94 11.25*)	—
IId	20	48/0.3	1.4625	—	Ber. 214.5 Gef. 221	50.40 50.52	—	—	13.06 11.78*)	—
IIe	59	74/18	1.4516	0.8687	Ber. 202.5 Gef. 209	47.46 47.34	—	—	13.84 13.92	—
IIf	72	118/13	1.4572	—	Ber. 258.6 Gef. 260	55.74 55.25	—	—	10.83 10.99	21.73 21.4
IIg	36	113/15	1.4740	—	Ber. 254.5 Gef. 255	56.63 56.23	—	—	11.01 10.97	—
Ia	80	101/3	1.5012	1.4124	Ber. 319.2 Gef. 321	22.59 22.47	5.37 5.49	50.09 49.5	4.39 4.69	—
Ib	48	120/3.5	1.5052	—	Ber. 333.2 Gef. 334	25.23 25.41	—	—	4.20 4.50	16.86 16.8
VIIc	ca. 20	115/2.5	1.5572	—	Ber. 244.2 Gef. —	—	—	32.72 28.4	5.74 5.90	—
VIIa	78	76/10	1.4632	—	Ber. 324.2 Gef. —	—	—	—	6.25 6.49	12.53 12.4
IXc	ca. 20	ca. 145/0.4	1.5831	—	Ber. 256.4 Gef. —	—	—	0.0 1.5	10.93 9.61	—

*) Durch Hydrolyse entstandene Beimengungen, bestehend aus den entsprechenden Morpholinen, sind destillativ schlecht abtrennbar und zeigen praktisch das gleiche Mol.-Gewicht und den gleichen C-Wert; der N-Wert wird dadurch etwas vermindert.

daß ein Gemisch von etwa 60% des 2.5-Disila- (Vc) und etwa 40% des 2.6-Disila-piperazins IIf vorliegt.

b) 112 g (0.5 Mol) VIIa in 200 ccm Äther wurden mit 71 g *n*-Propylamin (1.2 Mol) in 200 ccm Äther versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde eingedampft, wobei weitere Salze ausfielen. Ausb. an Br[⊖] insgesamt 82%. Durch Destillation konnten 28 g isoliert werden.

Das IR-Spektrum ist nahezu identisch mit dem des nach a) dargestellten Produktes.

1.4-Diallyl-2.2.5.5-tetramethyl-2.5-disila-piperazin (Vd) zusammen mit 2.6-Isomerem IIg. 187.5 g III, gelöst in 200 ccm Benzol, ließ man einer Mischung von 245 g Triäthylamin und 137 g Allylamin (je 20% Überschuß) in 400 ccm Benzol zutropfen. Nach 2stdg. Kochen filtrierte man und isolierte aus dem Filtrat 37.7 g (etwa 30% d. Th.); Sdp.₃ 83–85°, n_D^{20} 1.4722. Der Vorlauf erstarrte zum größten Teil (sublimierte Hydrobromide).

Für Vd bzw. IIg C₁₆H₂₆N₂Si₂ (254.5) Ber. C 56.63 N 11.01
Gef. C 56.31 N 11.15 Mol.-Gew. 254

Das IR-Spektrum ist linienreicher als das von IIg. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Isomerenmisch von 60% 2.5-Disila- und ca. 40% 2.6-Disila-piperazin an, wie aus Art und Lage der Protonensignale und aus deren Flächenverhältnissen folgt.

1.3-Bis-brommethyl-1.1.2.3.3-pentamethyl-disilazan (Ib): In 187.5 g (1 Mol) III, verdünnt mit 600 ccm Äther, wurden bei –70° 46.5 g (1.5 Mol) gasförmiges Methylamin unter gutem Rühren und im Argonstrom eingeleitet. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden die Salze abfiltriert und gut mit Äther gewaschen. Durch Eindampfen des Filtrates, erneute Filtration und fraktionierte Destillation über eine Kolonne wurden 78 g Ib isoliert.

Brommethyl-dimethyl-anilino-silan (VIIc) und Anilinomethyl-dimethyl-anilino-silan (IXc): Eine Lösung von je 1 Mol III (187.5 g), Anilin (93.1 g) und Triäthylamin (101 g) in 800 ccm wasserfreiem Benzol wird 2 Stdn. bei Raumtemperatur und weitere 2 Stdn. bei 80° gerührt, vom Hydrochlorid abfiltriert und eingeeengt. Man erhält 60 g eines salzartigen Halogenids und 100 g einer öligen Flüssigkeit, aus der bei 2.5 Torr zwischen 110 und 180° schlecht trennbare Gemische von VIIc und IXc herausfraktioniert werden können; relativ reine Fraktionen sind in der Tabelle näher bezeichnet. IXc erstarrt bei Raumtemperatur allmählich.

Diäthylamino-brommethyl-dimethylsilan (VIIa): 187.5 g (1 Mol) III, verdünnt mit 800 ccm Benzol, wurden langsam mit 146 g (2 Mol) Diäthylamin in 300 ccm Benzol unter Eiskühlung versetzt. Nach mehrstdg. Rühren filtrierte man, wusch die Salze gut aus und isolierte aus dem Filtrat durch Eindampfen, erneute Filtration und fraktionierte Destillation über eine Kolonne 175 g VIIa.

Nach Gaschromatogramm und ¹H-NMR-Spektrum beträgt die Reinheit 95%, wobei die restlichen 5% wahrscheinlich auf die Verbindung (C₂H₅)₂N·CH₂·Si(CH₃)₂·N(C₂H₅)₂ (IXa) zurückzuführen sind.

2.2.4.6.6-Pentamethyl-2.6-disila-morpholin: In 160 g (0.5 Mol) 1.3-Bis-brommethyl-tetramethyl-disiloxan, gelöst in 300 ccm dünnflüssigem Siliconöl, wurde bei 100° einige Stdn. Methylamin-Gas eingeleitet. Ausb. an CH₃NH₃]Br 92%. Aus dem Filtrat wurden durch fraktionierte Destillation 81.5 g des Morpholins (etwa 86% d. Th.) isoliert, Sdp.₁₀ 40–41°, n_D^{20} 1.4295.

C₇H₁₉NOSi₂ (189.4) Ber. N 7.40 Gef. N 7.51 Mol.-Gew. 189

2.2.6.6-Tetramethyl-4-allyl-2.6-disila-morpholin: 114 g (2 Mol) Allylamin in 200 ccm Toluol werden langsam mit einer Lösung von 160 g (0.5 Mol) 1.3-Bis-brommethyl-tetramethyl-disil-

oxan in 200 ccm Toluol versetzt. Nach einstdg. Sieden wurde filtriert und 91% Allylaminhydrobromid isoliert. Aus dem Filtrat konnten 81.6 g des Morpholins (etwa 76% d. Th.) isoliert werden, Sdp.₃₀ 87–88°, n_D^{20} 1.4435:

$C_9H_{21}NOSi_2$ (215.5) Ber. C 50.17 N 6.50

Gef. C 50.14 N 6.42 Mol.-Gew. 216 (kryoskop. in Benzol)

2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-morpholiniumbromid: In 160 g (0.5 Mol) *1.3-Bis-brommethyl-tetramethyl-disilaxan*, verdünnt mit 300 ccm Diisopropylbenzol, wurden bei 120–130° mehrere Std. Ammoniakgas eingeleitet. Durch Absaugen, Waschen und Trocknen wurden 166 g (etwa 94% d. Th.) eines äquimolaren Gemisches von NH_4Br und dem Morpholiniumbromid erhalten.

$C_6H_{17}NOSi_2 \cdot HBr + NH_4Br$ Ber. Br[⊖] 45.2 N 7.9 Gef. Br[⊖] 45.5 N 8.4

Das IR-Spektrum ist weitgehend identisch mit IIa, mit Ausnahme der zusätzlichen Si–O–Si-Schwingung und der fehlenden Si–N-Frequenzen.
