

Gerdy Tuchtenhagen, Hans-Joachim Graubaum und Klaus Rühlmann

Silacyclen, VI¹⁾

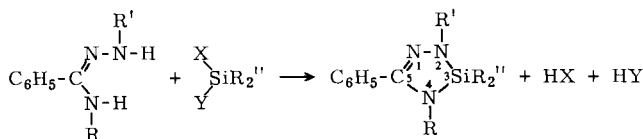
1.2.4.3-Triazasilolene

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 10. August 1967)

Darstellung und Eigenschaften einiger 1.2.4.3-Triazasilolene werden beschrieben.

Bei Umsetzungen phenylsubstituierter Benzamidrazone mit bifunktionellen Silanen wurden 1.2.4.3-Triazasilolene erhalten.



X = NR₂, NHR, Cl
Y = NR₂, NHR, Cl, H

	R	R'	R''
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
3	H	C ₆ H ₅	CH ₃
4	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

Die Amidrazone wurden dabei in freier Form oder als Hydrochloride mit Diamino-, Dichlor-, Aminohydrogen- oder Chlorhydrogendiorganilsilanen umgesetzt.

Darstellung und Eigenschaften der erhaltenen Triazasilolene sind in der Tabelle zusammengestellt.

Die Umaminierungen der Diaminosilane mit Benzamidrazon (Methode a und b) wurden in Gegenwart von (NH₄)₂SO₄ durchgeführt. Bei den Umsetzungen der Benzamidrazon-hydrochloride mit Diaminosilanen (Methode c und d) wurde zuvor Diäthylamin zum Binden von HCl zugesetzt. Die Reaktionen mit Halogensilanen (Methode g und h) wurden in Gegenwart von Triäthylamin durchgeführt.

Von besonderem Interesse erscheinen uns die Umsetzungen der Amino- oder Chlorhydrogensilane mit Benzamidrazonen, weil schon bei Raumtemperatur und ohne Zusatz eines Katalysators spontan H₂ entwickelt wurde. Die Knüpfung von Si–N-Bindungen unter spontaner H₂-Entwicklung wurde bisher nur bei Monoalkylsilanen

¹⁾ V. Mittel.: K. Rühlmann, V. Hagen und K. Schiller, Z. Chem. 7, 353 (1967).

Physikalische Daten der dargestellten 1.2.4.3-Triazasilolene

-1.2.4.3-triazasilolen	Schmp. *)	Ausb. (%)	Darstellungsmethode
3.3-Dimethyl-2.4.5-triphenyl- (1)	111 — 116°	61	a
2.3.3.4.5-Pentaphenyl- (2)	142 — 148°	80	b
3.3-Dimethyl-2.5-diphenyl- (3)	129 — 134°	20	c
2.3.3.5-Tetraphenyl- (4)	201 — 207°	68	d
		72	e
		68	f
		13	g
		13	h

*) Alle Schmp. unter Zersetzung.

- a) Aus *N*¹.*N*³-Diphenyl-benzamidrazon und Dimethyl-bis-diäthylamino-silan.
 b) Aus *N*¹.*N*³-Diphenyl-benzamidrazon und Diphenyl-bis-propylamino-silan.
 c) Aus *N*¹-Phenyl-benzamidrazon-hydrochlorid und Dimethyl-bis-diäthylamino-silan.
 d) Aus *N*¹-Phenyl-benzamidrazon-hydrochlorid und Diphenyl-bis-propylamino-silan.
 e) Aus *N*¹-Phenyl-benzamidrazon und Diphenyl-diäthylamino-silan.
 f) Aus *N*¹-Phenyl-benzamidrazon und Diphenyl-dibutylamino-silan.
 g) Aus *N*¹-Phenyl-benzamidrazon-hydrochlorid, Diphenyldichlorsilan und Triäthylamin.
 h) Aus *N*¹-Phenyl-benzamidrazon-hydrochlorid, Diphenylchlorsilan und Triäthylamin.

beschrieben²⁾. Dagegen war schon bekannt, daß Dialkyl-aminosilane mit Alkoholen und Glykolen spontan H₂ entwickeln, hier natürlich unter Bildung der energetisch begünstigten Si—O-Bindung³⁾.

Die Struktur der Verbindungen 1—4 wurde durch Analysenwerte und IR-Spektren bestätigt. Die Mol.-Gewichtsbestimmungen ergaben schwankende Werte. Offenbar liegen temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen 5- und 10-Ringen vor. So gelang es, die Molekulargewichte durch mehrstündiges Erwärmen von Lösungen der Triazasilolene in Toluol auf 60° den für die 10-Ringe berechneten Werten anzunähern, während nach 3stündigem Kochen in Toluol Werte gefunden wurden, die in der Nähe der für die 5-Ringe berechneten lagen⁴⁾.

Die Triazasilolene sind farblose, hydrolyseempfindliche Festsubstanzen, die sich bei längerem Stehenlassen unter Dunkelfärbung zersetzen. Ihre Hydrolyse mit wäßrigem Äthanol oder verdünnter Salzsäure führt zu den Ausgangsamidrazonen und Cyclosiloxanen.

²⁾ V. A. Prochorova und V. O. Rejchsfel'd, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 2617 (1963), C. A. **60**, 541 (1964).

³⁾ K. A. Andrianow und T. K. Džašišvili, J. allg. Chem. (russ.) **36**, 2012 (1966); K. A. Andrianow, T. K. Džašišvili, V. V. Astachin und G. N. Šumakova, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1966**, 2229, C. A. **66**, 76 070 (1966).

⁴⁾ Vgl. dazu R. Calas und P. Nicou, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **249**, 1011 (1959).

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen mit siliciumorganischen Verbindungen wurden in trockenem Argon und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren auf dem Kofler-Heiztisch, die Bestimmung der Molekulargewichte kryoskopisch in Benzol.

Diphenyl-diäthylamino-silan: Zu einer Lösung von 29.2 g (0.4 Mol) *Diäthylamin* in 120 ccm Äther wurden unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 1 Stde. 43.6 g (0.2 Mol) *Diphenylchlorosilan* getropft. Dann wurde noch 1 Stde. gekocht, das Hydrochlorid abgesaugt, der Äther abdestilliert und der Rückstand nochmals durch eine G4-Fritte gesaugt. Sdp._{0.5} 131–133°, n_D^{20} 1.5531, Ausb. 27.7 g (54%).

$C_{16}H_{21}NSi$ (255.4) Ber. C 75.23 H 8.29 N 5.48 Gef. C 75.68 H 8.30 N 5.61

Diphenyl-dibutylamino-silan: Zu einer Lösung von 51.6 g (0.4 Mol) *Di-n-butylamin* in 150 ccm Äther wurden unter Rühren innerhalb von $\frac{3}{4}$ Stdn. 43.6 g (0.2 Mol) *Diphenylchlorosilan* getropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 1 Stde. gekocht, das Hydrochlorid abgesaugt, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Sdp.₁ 160–161°, n_D^{20} 1.5353, Ausb. 32.5 g (52%).

$C_{20}H_{29}NSi$ (311.6) Ber. C 77.10 H 9.38 N 4.50 Gef. C 75.98 H 9.14 N 4.60

3.3-Dimethyl-2.4.5-triphenyl-1.2.4.3-triazasilolen (1): 7.2 g (25 mMol) *N¹.N³-Diphenylbenzamidrazon*, 5 g (25 mMol) *Dimethyl-bis-diäthylamino-silan* und eine Spatelspitze $(NH_4)_2SO_4$ in 20 ccm Toluol wurden in einem 50-ccm-Kolben, der mit einer Destillationsapparatur verbunden war, unter Rühren auf einem Ölbad auf 130° erhitzt. Nachdem 4 ccm (78%) *Diäthylamin* überdestilliert waren, wurde der Kolben abgekühlt. Aus der dunkelbraunen Lösung kristallisierte nach kurzer Zeit **1** aus. Die Kristalle wurden mit wenig Benzin gewaschen und dann zweimal aus Benzin umkristallisiert. Die zunächst fast farblos ausfallenden Kristalle färbten sich nach kurzer Zeit hellbraun. Schmp. 111–116° (Zers.), Ausb. 5.2 g (61%).

$C_{21}H_{21}N_3Si$ (343.2) Ber. C 73.40 H 6.16 N 12.24 Si 8.18

Gef. C 73.59 H 6.14 N 12.43 Si 7.84 Mol.-Gew. 300

2.3.3.4.5-Pentaphenyl-1.2.4.3-triazasilolen (2): 7.2 g *N¹.N³-Diphenylbenzamidrazon*, (25 mMol) 7.5 g (25 mMol) *Diphenyl-bis-propylamino-silan* und eine Spatelspitze $(NH_4)_2SO_4$ wurden in einem 50-ccm-Kolben zu 20 ccm Toluol gegeben und im Ölbad erhitzt. Nachdem bei einer Badtemp. von 135° 3.9 ccm (95%) *Propylamin* abdestilliert waren, wurde die Reaktion abgebrochen. Aus der schwach bräunlichen Lösung kristallisierte beim Erkalten **2** aus. Die Mutterlauge wurde dekantiert, der Rückstand zweimal aus Toluol umkristallisiert. Die blaßgelben Kristalle schmolzen bei 142–148° (Zers.), Ausb. 9.4 g (80%).

$C_{31}H_{25}N_3Si$ (467.3) Ber. C 79.60 H 5.40 N 8.99 Si 6.01

Gef. C 80.12 H 5.75 N 9.04 Si 5.21

3.3-Dimethyl-2.5-diphenyl-1.2.4.3-triazasilolen(3): 5.0 g (0.02 Mol) *N¹-Phenylbenzamidrazonhydrochlorid*, 1.5 g (0.02 Mol) *Diäthylamin* und 4.0 g (0.02 Mol) *Dimethyl-bis-diäthylamino-silan*, suspendiert in 20 ccm Toluol, wurden wie vorstehend umgesetzt. Nachdem 4 ccm (93%) *Amin* abdestilliert waren, wurde die Reaktion abgebrochen. Nach dem Erkalten wurde vom ausgefallenen *Aminhydrochlorid* abgesaugt und die dunkelrote Lösung durch Abziehen des Toluols i. Vak. auf 5–7 ccm eingeengt. Nach Zugabe von wenig Petroläther fielen rötliche Prismen aus. Die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther

(1 : 1) farblos erhaltenen Kristalle färbten sich bald wieder rot. Schmp. 129–134° (Zers.), Ausb. 1.1 g (20%).

$C_{15}H_{17}N_3Si$ (267.3) Ber. C 67.35 H 6.41 N 15.72 Si 10.51

Gef. C 67.27 H 6.15 N 16.61 Si 10.10 Mol.-Gew. 267

2.3.3.5-Tetraphenyl-1.2.4.3-triazasilolen (4)

a) 5.0 g (0.02 Mol) *N*¹-Phenyl-benzamidrazon-hydrochlorid, 1.5 g (0.02 Mol) Diäthylamin und 6.0 g (0.02 Mol) Diphenyl-bis-propylamino-silan wurden zu 20 ccm Toluol gegeben und wie vorstehend umgesetzt. Nachdem bei 95–115° Badtemp. 3 ccm (91%) Amin abdestilliert waren, wurden zur Trennung des abgeschiedenen Hydrochlorids von dem ebenfalls in Toluol sehr schlecht löslichen Reaktionsprodukt weitere 75 ccm Toluol zugegeben, die gesamte Reaktionslösung erwärmt und sofort filtriert. 4 kristallisierte in derben verfilzten Prismen aus, die zunächst farblos waren, sich jedoch bald schwachgelb färbten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol Schmp. 201–207° (Zers.), Ausb. 5.3 g (68%).

$C_{25}H_{21}N_3Si$ (391.3) Ber. C 76.69 H 5.41 N 10.74 Si 7.17

Gef. C 76.98 H 5.19 N 10.96 Si 6.3 Mol.-Gew. 347, 361

b) Zu 5.3 g (25 mMol) *N*¹-Phenyl-benzamidrazon in 30 ccm Äther wurden unter Rühren innerhalb 1/2 Stde. 6.3 g (25 mMol) Diphenyl-diäthylamino-silan in 15 ccm Äther getropft, wobei sich 45% H_2 entwickelten und farblose Kristalle abschieden. Nach 2stdg. Rühren und Stehenlassen über Nacht entstanden 89% H_2 . Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Schmp. 200–202° (Zers.), Ausb. 7 g (72%).

Gef. C 76.14 H 5.30 N 11.03 Mol.-Gew. 512, 518

2.4 g des Reaktionsproduktes wurden in 10 ccm Toluol 3 Stdn. bei ca. 60° gerührt, wobei sich die Substanz teilweise löste. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle abgesaugt und mit Benzol, Äther und Petroläther (30–50°) gewaschen. Ausb. 1.5 g farblose Kristalle.

Mol.-Gew. Gef. 685, 630

Nach nochmaligem 3stdg. Rühren in Toluol bei ca. 60° fanden wir den Schmp. 195–200° (Zers.).

Mol.-Gew. Gef. 651

3.6 g Reaktionsprodukt wurden 2 1/2 Stde. in 15 ccm Toluol gekocht. Nach Absaugen und Waschen mit Benzol, Äther und Petroläther erhielt man 2 g leicht bräunliche Kristalle. Schmp. 198–204° (Zers.).

Mol.-Gew. Gef. 443, 440

c) Zu 4.0 g (0.19 mMol) *N*¹-Phenyl-benzamidrazon in 25 ccm Äther wurden unter Rühren innerhalb von 1/4 Stde. 5.9 g (19 mMol) Diphenyl-dibutylamino-silan in 10 ccm Äther getropft, wobei 18% H_2 entstanden. Nach 1/2stdg. Rühren fiel ein kristalliner Niederschlag aus. Bis zu diesem Zeitpunkt hatten sich 30% H_2 entwickelt. Nach 5stdg. Rühren und Stehenlassen über Nacht entstanden 81% H_2 . Nach Absaugen und Waschen mit Äther Schmp. 202–204° (Zers.), Ausb. 5 g (68%).

Gef. C 76.20 H 5.52 N 11.12 Mol.-Gew. 611, 608

3.6 g Reaktionsprodukt wurden in 25 ccm Toluol 5 Stdn. bei ca. 60° gerührt, wobei ein Teil in Lösung ging. Am nächsten Tag wurden nach Absaugen und Waschen mit Benzol, Äther und Petroläther (30–50°) 1.8 g farblose Kristalle erhalten.

Mol.-Gew. Gef. 701, 696

Der Rest dieser Kristallfraktion (ca. 1.5 g) wurde 3 Stdn. in 6 ccm Toluol gekocht. Nach Absaugen und Waschen am nächsten Tag konnte 1 g fast farbloser Kristalle erhalten werden. Schmp. 191–195° (Zers.).

Mol.-Gew. Gef. 523, 476

d) 2.5 g (0.01 Mol) *N*¹-Phenyl-benzamidrazon-hydrochlorid wurden mit 1.1 g (0.01 Mol) Triäthylamin in 20 ccm Benzol für kurze Zeit geschüttelt, das Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt, 2.2 g (0.02 Mol) Triäthylamin hinzugegeben und dann unter Rühren 2.5 g (0.01 Mol) Diphenyldichlorsilan in 5 ccm Benzol hinzutropft. Die Temperatur stieg dabei auf 40° an. Nach 1stdg. Rühren, 1/2stdg. Kochen und Abkühlen wurde vom Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt und das Filtrat i. Vak. stark eingeeengt. Die am nächsten Tage abgesaugten bräunlichen Kristalle (1.5 g) waren nach Umkristallisieren aus 5 ccm Benzol farblos. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes trat über 100° langsame Zersetzung ein. Ausb. 0.5 g (13%).

Gef. C 76.56 H 5.57 N 9.64 Si 6.9 Mol.-Gew. 817

e) Zu 2.5 g (0.01 Mol) *N*¹-Phenyl-benzamidrazon-hydrochlorid und 2.2 g (0.02 Mol) Triäthylamin, in 20 ccm Benzol suspendiert, wurden unter Rühren 2.2 g (0.01 Mol) Diphenyl-chlorsilan gegeben. Sofort setzte eine stürmische Wasserstoff-Entwicklung ein. Nach 1/2 Stde. hatten sich 65% H₂, nach 1 1/2stdg. Kochen 71% H₂ entwickelt. Nach dem Erkalten wurden 87% Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt. Aus dem Filtrat konnten nach viertägigem Stehenlassen 1.5 g farblose Kristalle isoliert werden, die aus Benzol umkristallisiert wurden. Schmp. 193 bis 201° (Zers.), Ausb. 0.5 g (13%).

Gef. C 76.67 H 5.42 N 11.09 Si 8.6 Mol.-Gew. 682, 716

[363/67]