

Gerdy Tuchtenhagen, Hans-Joachim Graubaum und Klaus Rühlmann

Silacyclen, VI<sup>1)</sup>

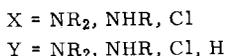
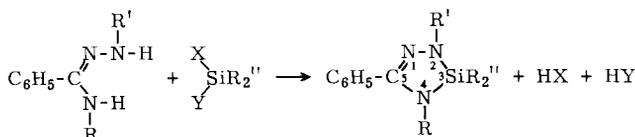
### 1.2.4.3-Triazasilolene

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.



	R	R'	R''
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
3	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
4	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Die Amidrazone wurden dabei in freier Form oder als Hydrochloride mit Diamino-, Dichlor-, Aminohydrogen- oder Chlorhydrogendiorganysilanen 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 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub> entwickelt wurde. Die Knüpfung von Si–N-Bindungen unter spontaner H<sub>2</sub>-Entwicklung wurde bisher nur bei Monoalkylsilanen

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

beschrieben<sup>2)</sup>. Dagegen war schon bekannt, daß Dialkyl-aminosilane mit Alkoholen und Glykolen spontan H<sub>2</sub> entwickeln, hier natürlich unter Bildung der energetisch begünstigten Si—O-Bindung<sup>3)</sup>.

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 lagen<sup>4)</sup>.

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.

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

<sup>3)</sup> 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).

<sup>4)</sup> 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.<sub>0.5</sub> 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.<sub>1</sub> 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) *N<sup>1</sup>.N<sup>3</sup>-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 *N<sup>1</sup>.N<sup>3</sup>-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) *N<sup>1</sup>-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*<sup>1</sup>-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*<sup>1</sup>-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*<sup>1</sup>-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*<sup>1</sup>-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*<sup>1</sup>-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% H<sub>2</sub>, nach 1 1/2stdg. Kochen 71% H<sub>2</sub> 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]