

Substitution und Ringkontraktion am Cyclotrisilazansystem

Lutz Skoda, Uwe Klingebiel* und Anton Meller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 17. Juli 1979

1-(Fluordimethylsilyl)-3-lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-5-(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (**1**) reagiert mit H-aciden Verbindungen wie ROH und $R'C \equiv CH$ im Molverhältnis 1:1 zu den substituierten Verbindungen **2**, **3** ($R = C_2H_5, CH_3$), **7** ($R' = n-C_4H_9$) und LiF. Ringkontraktion zu viergliedrigen Ringen wird in analoger Reaktion für die Substituenten $R = CH_3$ (**4**), C_6H_5 (**5**) sowie $R' = n-C_4H_9$ (**8**) und C_6H_5 (**9**) beobachtet.

Substitution and Ring Contraction at the Cyclotrisilazane System

1-(Fluordimethylsilyl)-3-lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-5-(trimethylsilyl)cyclotrisilazane (**1**) reacts with compounds containing an acidic H-atom like ROH and $R'C \equiv CH$ in a molar ratio of 1:1 to give the substituted compounds **2**, **3** ($R = C_2H_5, CH_3$), **7** ($R' = n-C_4H_9$), and LiF. Ring contraction with formation of four-membered rings is observed in the analogue reaction with the substituents $R = CH_3$ (**4**), C_6H_5 (**5**) as well as $R' = n-C_4H_9$ (**8**) and C_6H_5 (**9**), resp.

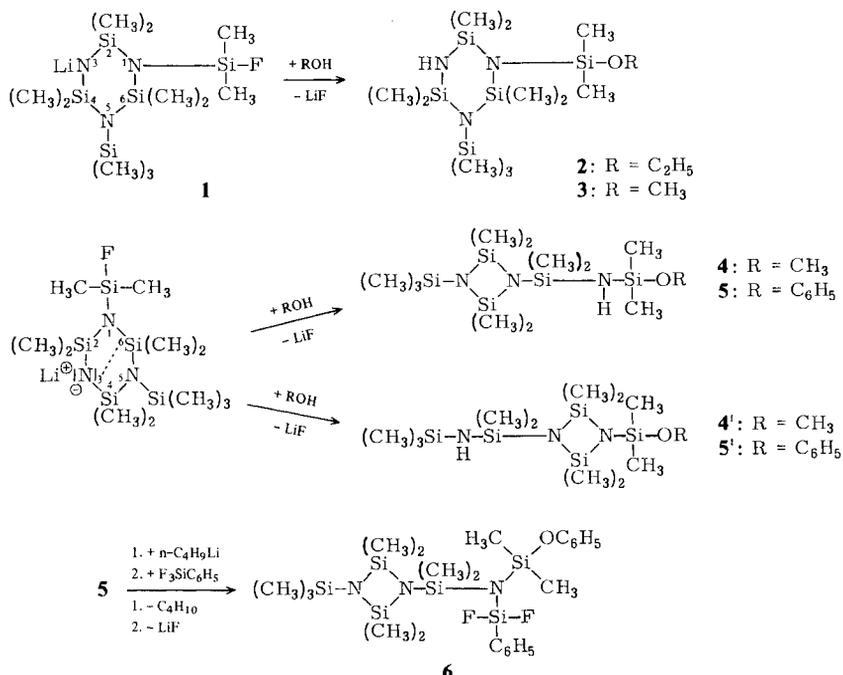
Die leichte Spaltbarkeit von Si–N-Bindungen führt bei Umsetzungen von Cyclotrisilazanen sowie deren Lithiumsalzen mit kovalenten Elementhalogeniden und H-aciden Verbindungen von wenigen Ausnahmen abgesehen zur Öffnung des Si–N-Ringsystems^{1–5}). Fluorsilane hingegen substituieren Lithiohexamethylcyclotrisilazane unter LiF-Abspaltung und Erhalt des Ringgerüsts^{6,7}). In erneuter Reaktion von (Fluordioorganylsilyl)hexamethylcyclotrisilazanen mit Butyllithium gelingt die Darstellung der entsprechenden Lithioverbindungen, deren Reaktionsverhalten gegenüber Elementhalogeniden dem unsubstituierten Lithio-hexamethylcyclotrisilazan vergleichbar ist^{6,7}).

Untersuchungen an acyclischen Lithio-aminofluorsilanen zeigen, daß diese Verbindungsklasse sowohl ylidische Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen⁸) als auch Substitutionsreaktionen mit Elementhalogeniden unter Lithiumhalogenid-Abspaltung eingeht⁹). Verbindungen mit acider Element-Wasserstoff-Bindung, wie Alkohole oder Alkine, verdrängen hier LiF an der Si–N-Bindung¹⁰).

Daher war es von Interesse, das Reaktionsverhalten des in Lösung beständigen 1-(Fluordimethylsilyl)-3-lithio-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-5-(trimethylsilyl)cyclotrisilazans⁷) (**1**) gegenüber H-aciden Substanzen zu untersuchen.

Während Alkohole mit unsubstituierten Cyclotrisilazanen unter vollständigem Abbau des Ringgerüsts reagieren^{1,3}), verläuft die Reaktion von **1** mit Ethanol in Diäthyl-ether in guten Ausbeuten unter Bildung des substituierten Produktes **2**. Als Reaktionsablauf wird die primäre Bildung von Lithiumalkoholat mit nachfolgender Substitution

an der SiF-Gruppe angenommen. Die Reaktion von **1** mit Methanol führt unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu den gaschromatographisch trennbaren Produkten **3** und **4**. Die Massenspektren von **3** und **4** zeigen die gleiche Molmasse, auch ihre Elementaranalysen entsprechen einander. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erlauben die Charakterisierung des Produktes **3** als die erwartete Substitutionsverbindung.



Die Umsetzung von **1** mit Phenol ergibt wieder ein einheitliches Reaktionsprodukt (**5**). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** zeigt analog dem von **4** nur vier unterschiedliche SiC-Verschiebungen. Obwohl die Elementaranalysen und Molmassenbestimmungen auf die gesuchten Substitutionsverbindungen deuteten, wiesen die ^{13}C -NMR-Aufnahmen auf eine im Cyclotrisilazansystem in der Reaktion mit Halogensilanen nicht unbekannt^{1,4)} Ringkontraktion hin.

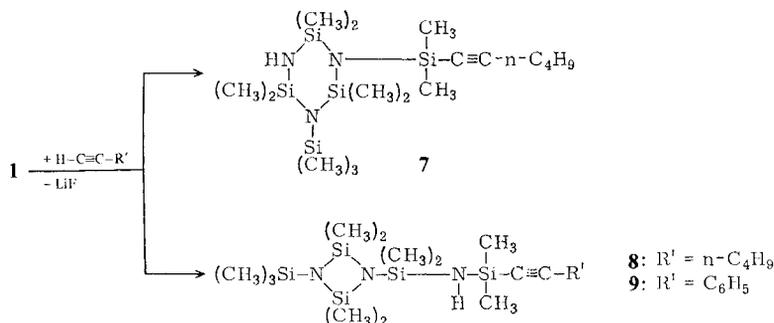
Aufgrund der Charakterisierung von **2** und **3** und des Befundes, daß nicht-lithiiertes **1** mit Phenol in siedendem Benzol keine Reaktion eingeht, ist ausreichend nucleophiles Alkoholat als Katalysator der Ringkontraktion zu diskutieren. Der rasche Reaktionsablauf (nach erfolgter Zugabe des Phenols ändert sich das Gaschromatogramm der Reaktionslösung nicht mehr) erlaubt keine Aussage darüber, ob die Kontraktion vor oder nach erfolgter Substitution eintritt. Da jedoch nicht lithiiertes **1** mit Lithiumphenolat unter vergleichbaren Bedingungen weder eine Substitutions- noch Ringkontraktionsreaktion eingeht, ist als primärer Reaktionsschritt die Ringverengung mit anschließender Substitution zu diskutieren. Nach Auswertung der NMR-Spektren von **4** und **5** ist die Bildung zweier strukturisomerer Cyclodisilazane möglich, deren Entstehen reakt-

tionsmechanistisch auf die auch wahrscheinliche N–Si-Bindungsspaltung zwischen den Ringatomen 1 und 6 bzw. 5 und 6 zurückzuführen ist.

Da die zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden keine eindeutige Aussage über den Aufbau von **4** und **5** gestatten (auch $^1\text{H-NMR}$ -Aufnahmen mit Shift-Reagenzien führten nicht zum Erfolg), wurde zur Konstitutionsaufklärung das difluorphenylsilyl-substituierte Derivat **6** von **5** dargestellt.

6 ermöglicht durch $^5J_{\text{HF}}$ -Kopplungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Zuordnung der SiCH_3 -Gruppen und somit eine Aussage über die vorliegende Konstitution der eingesetzten Verbindung **5**. Die Ringkontraktion von **1** geht danach auf die $\text{N}^1\text{–Si}^6$ -Bindungsspaltung zurück.

Weitere C–H-acide Verbindungen, z. B. Acetylene, zeigen in Umsetzungen mit **1** einen den Alkoholen analogen Reaktionsablauf. Während Hexin unter Substitution von **1** bzw. Ringverkleinerung zu **7** und **8** reagiert, wird in der Reaktion von **1** mit Phenylacetylen nur das viergliedrige Ringsystem **9** isoliert. Die präparative Trennung von **7** und **8** erfolgte gaschromatographisch.



Zur Konstitutionsaufklärung der dargestellten Verbindungen wurden weiter die ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie Massen- und IR-Spektren herangezogen. Die Molmassen wurden massenspektroskopisch bestimmt. Die C,H-Elementaranalysen stützen die vorgeschlagenen Konstitutionen. Aufgrund der Lagekonstanz der im Cyclotrisilazan-System charakteristischen IR-Absorptionen¹¹⁾ sind folgende Schwingungen in **2**, **3** und **7** zuzuordnen: Im Bereich von ca. 3400 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})$; 2950 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$; 2900 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$; in **7** 2200 cm^{-1} $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; 1400 , 1405 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$; 1250 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$; 1160 cm^{-1} $\gamma(\text{N-H})$; 940 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-N-Si})$; 790 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-C})$; 680 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{Si-C})$. Die für Si–N-Vierlingsysteme charakteristische $\nu_{\text{as}}\text{Si-N-Ringschwingung}$ ¹²⁾ wird in **4–6**, **8** und **9** bei 1025 cm^{-1} beobachtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. – Massenspektren: CH 5-Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Angabe der Spektren bis Basispeak = 100%). – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer, Modell 125. – ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät, 30proz. Lösungen in CH_2Cl_2 , TMS und C_6F_6 interne Standards. – ^{13}C -NMR-Spektren: Varian XL-100-Kernresonanzgerät, 30proz. Lösungen in CDCl_3 (Lock-Signal).

Verbindungen 2–5 und 7–9: 0.1 mol 1-(Fluordimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-3-(trimethylsilyl)cyclotrisilazan⁷⁾ in 50 ml Diethylether wird mit 0.1 mol n-Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) bei Raumtemp. unter Rühren zu **1** lithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung wird die äquimolare Menge der Alkohole (**2–5**) bzw. der Acetylene (**7–9**) für **2–4** in 50 ml Diethylether und für **5**, **7–9** in 50 ml THF zugetropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, dann werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die entstandenen Verbindungen fraktioniert destilliert. **2** wurde zusätzlich gaschromatographisch gereinigt, **3** und **4** sowie **7** und **8** jeweils gaschromatographisch getrennt. (**2**, **3** und **4**: Helium-Trägergas; OV 17; 4 m; 3/8" Ø; 240°C. **7** und **8**: Helium-Trägergas; SE 30; 4 m; 3/8" Ø; 285°C). Mit organischen Lösungsmitteln sind **2–5** und **7–9** gut mischbar.

1-(Ethoxydimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-3-(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (2): Sdp. 70°C/0.01 Torr, Ausb. 22.4 g (57%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 393$ (1) M^+ , 378 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. – ^1H -NMR: $\delta = 0.15$ Si(CH_3)₃, 0.16, 0.19, 0.20 Si(CH_3)₂, 0.35 OSi(CH_3)₂, 1.16 CCH₃, 3.65 OCH₂. – ^{13}C -NMR: $\delta = 2.67$ Si(CH_3)₃, 5.06, 5.78, 6.18 Si(CH_3)₂, 7.12 OSi(CH_3)₂, 18.50 CH₃, 57.48 OCH₂.

$\text{C}_{13}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{OSi}_5$ (393.9) Ber. C 39.64 H 9.98 Gef. C 39.61 H 9.80

1-(Methoxydimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-3-(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (3): Sdp. 70°C/0.01 Torr, Ausb. 12 g (32%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 379$ (1) M^+ , 364 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 348 (4). – ^1H -NMR: $\delta = 0.16$ Si(CH_3)₃, Si(CH_3)₂, 0.20 2 Si(CH_3)₂, 0.36 OSi(CH_3)₂, 3.38 OCH₃. Durch Messungen in Benzol sowie Integration der ^1H -NMR-Aufnahme in CH_2Cl_2 wurde die Zuordnung der Methylsilylgruppen ermöglicht. – ^{13}C -NMR: $\delta = 2.14$ Si(CH_3)₃, 5.08, 5.72, 6.22 Si(CH_3)₂, 7.08 OSi(CH_3)₂, 49.25 OCH₃.

$\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{OSi}_5$ (379.9) Ber. C 37.94 H 9.82 N 11.06 **3**: Gef. C 38.33 H 9.94 N 10.93
4: Gef. C 38.34 H 9.81 N 11.92

1-[[Methoxydimethylsilyl]amino]dimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan (4): Sdp. 70°C/0.01 Torr, Ausb. 8.5 g (22%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 379$ (1) $[\text{M}]^+$, 364 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 332 (16). – ^1H -NMR: $\delta = 0.01$ Si(CH_3)₃, 0.07 2 Si(CH_3)₂, 0.26 (NSi(CH_3)₂)₂, 3.39 OCH₃. – ^{13}C -NMR: $\delta = -0.41$ Si(CH_3)₃, 2.56, 3.67, 5.44 Si(CH_3)₂, 49.56 OCH₃.

1-[[Dimethylphenoxydimethylsilyl]amino]dimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan (5): Sdp. 103°C/0.01 Torr, Ausb. 18 g (41%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 441$ (1) M^+ , 426 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. – ^1H -NMR: $\delta = 0.01$ Si(CH_3)₃, 0.05, 0.24 Si(CH_3)₂, 0.25 (NSi(CH_3)₂)₂, 7.3/6.6 C₆H₅. – ^{13}C -NMR: $\delta = 0.90$ Si(CH_3)₃, 2.62, 3.68, 5.47 Si(CH_3)₂, 120.34, 121.36, 129.35, 155.14 OC₆H₅.

$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{OSi}_5$ (442.0) Ber. C 46.20 H 8.90 Gef. C 46.65 H 8.96

1-[[Difluorphenylsilyl](dimethylphenoxydimethylsilyl)amino]dimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan (6): 0.1 mol **5** in 100 ml Petrolether wird unter Rühren und Eisbadkühlung mit 0.1 mol n-C₄H₉Li (15proz. Lösung in Hexan) lithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung und Erwärmen auf Raumtemp. wird die Aufschlämmung des Lithiumsalzes portionsweise zu

0.1 mol Trifluorphenylsilan in 100 ml Petrolether gegeben. Die Aufarbeitung erfolgt analog der Verbindungen 2–5 und 7–9. – Sdp. 148 °C/0.01 Torr, Ausb. 50 g (87%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 583$ (1) M^+ , 568 (100) $[M - CH_3]^+$. – 1H -NMR: $\delta = 0.04$ Si(CH₃)₃, 0.32 (NSi(CH₃)₂)₂, 0.34 (CH₃)₂SiNSiF₂ ($^2J_{HF} = 0.7$ Hz), 0.38 F₂SiNSi(CH₃)₂O ($^2J_{HF} = 0.7$ Hz), 7.9/6.7 SiC₆H₅, OC₆H₅. – ^{19}F -NMR: $\delta = 37.68$ SiF₂.

C₂₃H₄₃F₂N₃OSi₆ (584.1) Ber. C 47.29 H 7.42 Gef. C 47.24 H 7.28

1-(1-Hexyldimethylsilyl)-2,2,4,4,6,6-hexamethyl-3-(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (7): Sdp. 100 °C/0.01 Torr, Ausb. 5.5 g (13%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 429$ (1) M^+ , 414 (100) $[M - CH_3]^+$. – 1H -NMR: $\delta = 0.16$ Si(CH₃)₃, 0.19 Si(CH₃)₂, 0.27 2 Si(CH₃)₂, 0.39 Si(CH₃)₂, 0.67/2.5 C≡CC₄H₉. – ^{13}C -NMR: $\delta = 5.00$ Si(CH₃)₃, 5.48, 5.84, 6.11, 7.44 Si(CH₃)₂, 13.61, 19.93, 22.42, 31.21 n-C₄H₉, 87.58, 107.70 C≡C (gemessen als 80proz. Lösung in C₆F₆, TMS intern).

C₁₇H₄₃N₃Si₅ (430.0) Ber. C 47.49 H 10.08 N 9.77 7: Gef. C 47.66 H 10.02

8: Gef. C 47.61 H 9.85 N 9.85

1-[[[1-Hexyldimethylsilyl]amino]dimethylsilyl]-2,2,4,4-tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan (8): Sdp. 94 °C/0.01 Torr, Ausb. 26 g (60.5%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 429$ (1) M^+ , 414 (100) $[M - CH_3]^+$. – 1H -NMR: $\delta = 0.008$ Si(CH₃)₃, 0.078 Si(CH₃)₂, 0.16 Si(CH₃)₂, 0.26 (NSi(CH₃)₂)₂, 0.58/2.38 C≡CC₄H₉. – ^{13}C -NMR: $\delta = 2.64$ Si(CH₃)₃, 3.24, 3.75, 5.50 Si(CH₃)₂, 13.84, 19.73, 22.18, 31.0 n-C₄H₉, 85.67, 106.13 C≡C.

1-[[[Dimethyl(phenylethynyl)silyl]amino]dimethylsilyl]-2,2,4,4-tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan (9): Sdp. 110 °C/0.01 Torr, Ausb. 25.8 g (57%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 449$ (2) M^+ , 434 (100) $[M - CH_3]^+$. – 1H -NMR: $\delta = 0.01$ Si(CH₃)₃, 0.06 Si(CH₃)₂, 0.29 (NSi(CH₃)₂)₂, 0.34 Si(CH₃)₂, 7.1/7.6 C₆H₅. – ^{13}C -NMR: $\delta = 7.77$ Si(CH₃)₃, 8.17, 8.91, 10.65 Si(CH₃)₂, 100.32, 109.09 C≡C, 128.68, 128.69, 133.33, 133.49, 136.94, 137.02 C₆H₅.

C₁₉H₃₉N₃Si₅ (450.0) Ber. C 50.72 H 8.74 N 9.34 Gef. C 50.53 H 8.60 N 9.25

Literatur

- 1) W. Fink, Angew. Chem. **73**, 467 (1961); Angew. Chem. **78**, 803 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 760 (1966); Angew. Chem. **81**, 499 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 521 (1969).
- 2) H. Nöth, W. Tinhof und T. Taeger, Chem. Ber. **107**, 3113 (1974).
- 3) U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, Monatsh. Chem. **95**, 801 (1964).
- 4) U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. Organomet. Chem. **7**, 203 (1967).
- 5) U. Wannagat und E. Bogusch, Monatsh. Chem. **102**, 1806 (1971).
- 6) U. Klingebiel, D. Enterling und A. Meller, Chem. Ber. **110**, 1277 (1977); Z. Naturforsch., Teil B **33**, 527 (1978).
- 7) U. Klingebiel, L. Skoda und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. **441**, 113 (1978).
- 8) U. Klingebiel, Chem. Ber. **111**, 2735 (1978); Z. Naturforsch., Teil B **33**, 950 (1978).
- 9) U. Klingebiel, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 521 (1978).
- 10) U. Klingebiel, D. Bentmann und J. Neemann, Z. Anorg. Allg. Chem. **447**, 143 (1978).
- 11) H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **298**, 223 (1959).
- 12) L. W. Breed und R. L. Elliot, J. Organomet. Chem. **11**, 447 (1968).