

58. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, VII [1]¹⁾

N,N'-alkylierte und -arylierte Cyclodisilazane

von Walter Fink

(16. XI. 63)

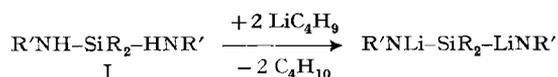
Über N,N'-silylierte Cyclodisilazane wurde kürzlich berichtet [2]. Besonderheiten im physikalischen Verhalten dieser Verbindungen veranlassten uns, die Untersuchungen auch auf Cyclodisilazane mit alkyl- oder aryl-substituiertem Stickstoff auszuweiten. Im folgenden sei über deren Darstellung berichtet.

Die Silylierung von primären Aminen mit Diorgano-dihalogen-silanen bleibt normalerweise auf der Stufe der N,N'-Diorgano-silandiamine I stehen.

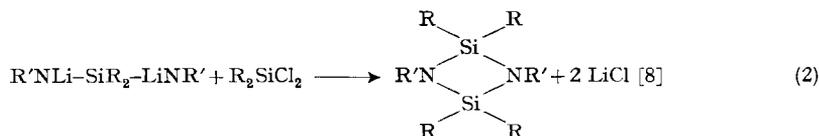


Eine Reaktion des zweiten, letzten H-Atoms am Stickstoff mit der Silicium-Halogen-Bindung erfolgt nicht²⁾. Nur Amine mit kleinen organischen Resten lassen in manchen Fällen eine durchgreifende Silylierung (und damit Ringschluss) zu, wobei dann aber – wie z. B. bei der Reaktion von Methylamin mit Dimethyldichlorsilan – keine 4 gliedrigen, sondern 6 gliedrige Silazanringe (Nonamethyl-cyclotrisilazan [4]: Sdp. 50–51°/0,4 Torr, Smp. 33°) neben kurzkettingen linearen Silazanen [5] erhalten werden.

Diese Schwierigkeit bei der zweifachen Silylierung von I, und damit auch bei der Darstellung der Cyclodisilazane, kann umgangen werden, wenn die bereits früher beschriebenen Methoden der Metallierung von Aminen [6], Silylaminen [3] und Silazanen [2] [7] mit lithiumorganischen Verbindungen auf die N,N'-Diorgano-silandiamine I übertragen werden (die verwendeten Vertreter von I sind in Tab. 3 zusammengefasst). I reagiert mit Butyllithium quantitativ zu den sehr sauerstoffempfindlichen Dilithium-Verbindungen (die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff nimmt



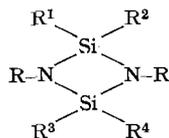
von den N,N'-Dialkyl- zu den Diaryl-Verbindungen hin zu), deren weitere Umsetzung nach (2) mit Organo-dichlorsilanen am Stickstoff alkylierte (II, III, IV, V), phenylierte (VI, VII, VIII), bei Verwendung von Organo-trichlorsilan oder Siliciumtetrachlorid an einem Siliciumatom chlorierte Cyclodisilazane (IX, X) liefert. Die Aus-



¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 508.

²⁾ Ähnlichen Schwierigkeiten begegnet man auch bei der Silylierung von gemischt silylierten und phenylierten Aminen; vgl. dazu [3].

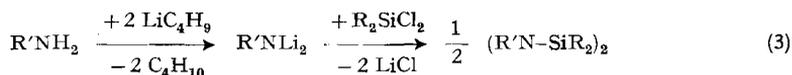
beuten an Ringverbindungen (physikalische und analytische Daten, s. Tab.1 und 2) sind durchwegs recht gut. Sie liegen um oder über 50% d. Th.

Tabelle 1. *Physikalische Daten der Cyclodisilazane II–XIX*

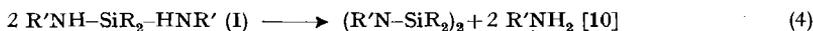
Verb. Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Smp. ^{a)}	Sdp./Torr
II	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ ^{b)}		98,5° 82
III	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ ^{c)}		89° 6
IV	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ ^{d)}	35°	100° 12
V	C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	104–105°	123° 0,01
VI	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	252,5°	Subl. 210° 720
VII	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	355,5°	
VIII	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	180–181°	
IX	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	243–245°	
X	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	210–215°	
XI	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	195–196°	
XII	<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	153–154°	
XIII	α -C ₁₀ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	252–253°	
XIV	β -C ₁₀ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	237°	
XV	β -C ₁₀ H ₇	C ₆ H ₅	319,5°				
XVI	<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	183–185°				
XVII	<i>m</i> -FC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	311–312°				
XVIII	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	322–323°				
XIX	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	261–262°				

a) korrigiert b) $n_D^{20} = 1,4250$ c) $n_D^{20} = 1,4367$ d) $n_D^{20} = 1,4450$

Zur Darstellung der symm. substituierten, am Silicium kein Halogen tragenden Cyclodisilazane (z. B. VI, VII) kann direkt das Amin (in diesem Falle Anilin) in die Reaktion eingesetzt und nach vollständiger Metallierung mit Dimethyl- oder Diphenyl-dichlorsilan nach (3) zur Reaktion gebracht werden [9]. Die Ausbeuten sind jedoch etwas niedriger als die nach (2) erhaltenen.



Als einfachste und rationelle Methode zur Gewinnung von am Stickstoff alkylierten und arylierten Cyclodisilazanen, vor allem zur Gewinnung grösserer Substanzmengen und von an den Alkyl- oder Aryl-Gruppen funktionellen Verbindungen³⁾, erweist sich die Pyrolyse von I:



Die Reaktionen (4), die bei Temperaturen erfolgen, die um den Siedepunkt der betreffenden I liegen, lassen sich durch Bestimmung des abdestillierendenamins quantitativ verfolgen und verlaufen in nahezu allen bisher untersuchten Fällen mit Umsätzen von 90–100%.

³⁾ Über die Darstellung und Reaktionen von funktionellen N,N'-silylierten, alkylierten und arylierten Cyclodisilazanen vgl. spätere Mitteilungen.

Tabelle 2. Analysendaten*) der Verbindungen II–XIX

Verb. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew. ^{a)}	C%	H%	N%
II	C ₈ H ₂₂ N ₂ Si ₂	Ber. 202,5 Gef. 203	47,46 47,73	10,95 10,91	13,84 14,04
III	C ₁₂ H ₃₀ N ₂ Si ₂	Ber. 258,6 Gef. 255	55,74 55,40	11,69 11,07	10,84 10,89
IV	C ₁₂ H ₃₀ N ₂ Si ₂	Ber. 258,6 Gef. 256	55,74 55,73	11,69 11,78	10,84 10,76
V	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ Si ₂	Ber. 310,7 Gef. 312	61,86 61,80	11,03 10,57	9,02 9,15
VI	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ Si ₂	Ber. 298,5 Gef. 298 a ^{b)}	64,37 64,39	7,43 7,08	9,38 9,78
VII	C ₃₆ H ₃₀ N ₂ Si ₂	Ber. 546,8 Gef. 557 ^{c)}	79,07 79,07	5,53 5,56	5,12 5,34
VIII	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ Si ₂	Ber. 422,7 Gef. 415	73,88 73,89	6,20 5,95	6,63 6,65
IX	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ ClSi ₂	Ber. 318,9 Gef. 307	56,48 56,48	6,00 5,53	8,78 8,92
X	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ Cl ₂ Si ₂	Ber. 339,4 Gef. 326	49,55 49,74	4,75 4,74	8,25 8,40
XI	C ₂₈ H ₃₀ N ₂ Si ₂	Ber. 450,7 Gef. 435	74,61 74,89	6,71 6,34	6,22 6,62
XII	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ F ₆ Si ₂	Ber. 434,5 Gef. 412	49,75 50,54	4,64 4,94	6,45 6,58
XIII	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ Si ₂	Ber. 398,7 Gef. 388	72,31 72,10	6,57 6,49	7,03 7,44
XIV	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ Si ₂	Ber. 398,7 Gef. 398	72,31 72,40	6,57 6,63	7,03 7,48
XV	C ₄₄ H ₃₄ N ₂ Si ₂	Ber. 646,9 Gef. 632 ^{d)}	81,69 81,98	5,30 5,38	4,33 4,30
XVI	C ₃₈ H ₂₈ N ₂ F ₈ Si ₂	Ber. 682,8 Gef. 674	66,84 66,55	4,13 4,21	4,10 4,56
XVII	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ F ₂ Si ₂	Ber. 582,8 Gef. 578 ^{d)}	74,19 73,95	4,84 4,82	4,81 4,97
XVIII	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ F ₂ Si ₂	Ber. 582,8 Gef. 575 ^{d)}	74,19 74,12	4,84 4,79	4,81 4,89
XIX	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ Cl ₂ Si ₂	Ber. 615,7 Gef. 585 ^{d)}	70,23 70,36	4,58 4,40	4,55 4,51

a) Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Bestimmung kryoskopisch in Benzol.

b) Errechnet aus dem Molvolumen und der Dichte.

c) Nach RASR in Campher.

d) Ebullioskopisch in Benzol.

*) Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium A. PEISKER-RITTER in Brugg/AG durchgeführt.

Für den Verlauf der Reaktion (4) sind zwei Möglichkeiten zu diskutieren: eine *intermolekulare* Kondensation von zwei I unter Abspaltung von R'NH₂, Bildung eines Tetrasilazans, und Ringchluss (unter diesmal intramolekularer Kondensation) nach:

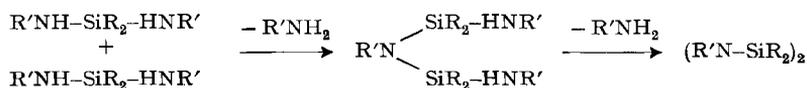


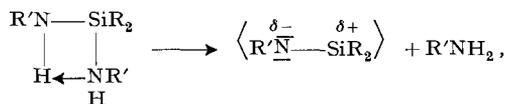
Tabelle 3. *Analysen und physikalische Daten der dargestellten Silandiamine I*

Verb. Formel I	Summen- formel	Mol.- Gew. ^{a)}	C%	H%	N%	Sdp./Torr	n_D^{20}	
a	$(CH_3)_2Si(NHCH_3)_2$	$C_4H_{14}N_2Si$	Ber. 118,3 Gef. –			71°/175		
b	$(CH_3)_2Si(NHC_2H_5)_2$	$C_6H_{18}N_2Si$	Ber. 146,3 Gef. –			137–138°/720	1,4159	
c	$(CH_3)_2Si(n-NHC_4H_9)_2$	$C_{10}H_{26}N_2Si$	Ber. 202,4 Gef. 203	59,33 59,28	12,95 12,80	13,84 13,90	86–88°/11	1,4299
d	$(CH_3)_2Si(t-NHC_4H_9)_2$	$C_{10}H_{26}N_2Si$	Ber. 202,4 Gef. 196	59,33 59,10	12,95 13,01	13,84 13,81	63°/12	1,4282
e	$(CH_3)_2Si(NHC_6H_{11})_2$	$C_{14}H_{30}N_2Si$	Ber. 254,5 Gef. 243	66,07 66,43	11,88 11,58	11,01 11,09	148°/11	1,4773
f	$(CH_3)_2Si(NHC_6H_5)_2$	$C_{14}H_{18}N_2Si$	Ber. 242,4 Gef. –			138–139°/0,05 (Smp. 58–60°) ^{b)}		
g	$(C_6H_5)_2Si(NHC_2H_5)_2$	$C_{16}H_{22}N_2Si$	Ber. 270,5 Gef. –			126°/0,3	1,5528	
h	$(C_6H_5)_2Si(NHC_6H_5)_2$	$C_{24}H_{22}N_2Si$	Ber. 366,5 Gef. –			(Smp. 158–160°)		
i	$(CH_3)_2Si(m-NHC_6H_4CF_3)_2$	$C_{16}H_{16}N_2F_6Si$	Ber. 378,4 Gef. 364	72,68 72,61	6,10 6,23	10,59 10,58	116–117°/0,04	1,5200

^{a)} Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte kryoskopisch in Benzol.

^{b)} Der in der Literatur angegebene Smp. von 42° konnte nicht bestätigt werden.

und eine *intramolekulare* Abspaltung von $R'NH_2$ aus I:

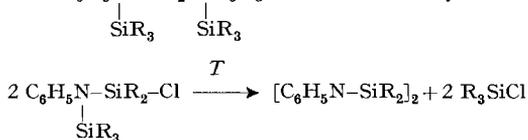


der sich eine Dimerisation der aktiven Zwischenstufe zum Cyclodisilazan anschliesst. Welcher der beiden Mechanismen vorliegt, kann noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Mit der Bearbeitung dieses Problems sind wir beschäftigt.

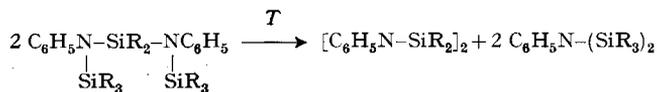
Ins Gewicht fallende Nebenreaktionen treten in (4) nicht auf. Die Ausbeuten an reinen Ringverbindungen sind sehr hoch. Dargestellt wurden so die Cyclodisilazane VI, VII, XI und XII (s. Tab. 1 und 2). Die nach (4) erhaltenen Verbindungen VI und VII sind identisch mit den über den Reaktionsweg (2) dargestellten, wie sich durch Vergleich der Molekulargewichte, der IR.-Spektren und der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen feststellen lässt.

Die Pyrolyse von Verbindungen vom Typ $C_6H_5N-SiR_2-Cl$

bzw. $C_6H_5N-SiR_2-NC_6H_5$ liefert ebenfalls Cyclodisilazane⁴⁾:



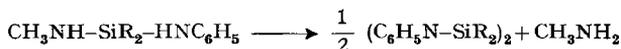
⁴⁾ Vgl. dazu spätere Mitteilungen.



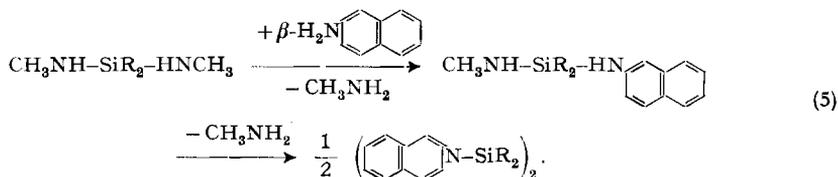
R = CH₃

Die Ausbeuten sind befriedigend.

Die Aufrechterhaltung der zur Pyrolyse nach (4) nötigen hohen Reaktionstemperaturen erfordert eine schnelle Entfernung des freiwerdenden Amins aus dem Reaktionsgeschehen durch kontinuierliche Abdestillation. Diese ist schwierig bei Aminen mit hohem Siedepunkt. Auch treten dann Verluste an I (und Cyclodisilazan) durch Mitüberdestillieren auf. Hier zeichnet sich die eine Grenze der Anwendbarkeit des Verfahrens ab. Die andere ergibt sich daraus, dass manche I nicht darstellbar sind⁵⁾. Wie wir fanden, zerfallen Verbindungen I, bei denen die beiden HNR'-Gruppen voneinander verschieden sind, unter den Bedingungen der Pyrolyse (nach (4)) stets unter Freisetzung des niedriger siedenden der beiden möglichen abspaltbaren Amine, z. B.:



Dieses Prinzip lässt sich anwenden zur Darstellung von Cyclodisilazanen mit grossen Alkyl- oder Aryl-Resten (z. B. Naphtylreste) am Stickstoff. Ausgehend von einem symm. N,N'-Methyl- oder -Äthyl-silandiamin führt man es durch Umsetzung mit dem einzuführenden hochsiedenden Amin im mol. Verhältnis 1:1 (durch Umaminierung [11]) in das N,N'-asymm. substituierte Silandiamin über. Dieses muss nicht isoliert werden, sondern kann sofort der Thermolyse nach (4) unterworfen werden. Dabei wird unter Abspaltung des zweiten leichtflüchtigen Amins der die hochsiedende Aminkomponente enthaltende Disilazanring gebildet, z. B.:

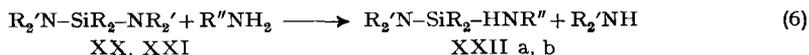


Die Geschwindigkeit der Reaktion (5) zeigt in der ersten Stufe (Umaminierung) eine sehr starke Beeinflussung durch sterische Effekte. Prim. Amine mit grossen und sperrigen Resten erschweren die Umaminierung ganz erheblich. In gleicher Richtung wirkt die Substitution des Siliciums mit grossen Gruppen. In der zweiten Reaktionsstufe (Pyrolyse des asymm. I) beobachtet man eigenartigerweise eine Umkehrung der Verhältnisse: grosse Reste am Silicium oder/und Stickstoff erleichtern den Ringschluss. Während sich die Reaktionsgeschwindigkeiten bei Verwendung von α -(sehr langsam) und β -(schnell) Naphtylamin (Umaminierungsreaktion) sehr stark voneinander unterscheiden, sind starke Effekte durch Substituenteneinflüsse (Fluor-, Chlor-, Trifluormethyl-Substitution am Phenyl des prim. Amins) nicht zu beobachten.

Gewonnen wurden so die Cyclodisilazane VI, VII, XIII-XIX in zum Teil sehr guten Ausbeuten (s. Tabellen 1 und 2).

⁵⁾ Z. B. gelang es nicht, bei Verwendung von fluorierten Aminen nach (1) (R = C₆H₅, R' = m-CF₃-C₆H₄) I darzustellen. Die Reaktion bleibt hier bereits nach Substitution eines Chloratoms durch die -HNR'-Gruppe stecken. Auch die Versuche, N,N'-Dinaphtyl-silandiamine darzustellen, verliefen negativ.

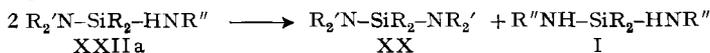
Asymmetrisch substituierte Silandiamin (XXII), die aus N,N'-Tetraorgano-silandiaminen (XX) und Silandiaminen der Formel $H_2N-SiR_2-NH_2$ (XXI) durch Umaminierung mit einem primären Amin im molaren Verhältnis 1:1 nach (6) erhalten werden,



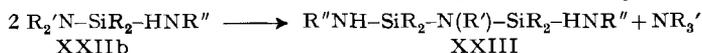
XX und XXIIa: $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $R'' = C_6H_5$

XXI und XXIIb: $R = t-OC_4H_9$, $R' = H$, $R'' = C_6H_5$

zerfallen bei der Thermolyse nicht in sek. Amin und Cyclodisilazan. Während XXIIa zu XX und N,N'-Diorgano-silandiamin (I)

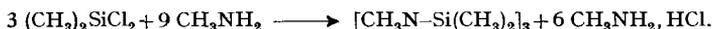


disproportioniert wird, kondensiert sich XXIIb unter Abspaltung von NH_3 zu XXIII⁶⁾.

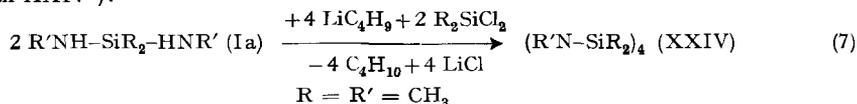


Die durch die verschiedenen Verfahren dargestellten Cyclodisilazane sind teils flüssig und destillierbar, teils fest und gut kristallisierend; ihre IR.-Spektren zeigen in den Bereichen 1305–1250/cm und 1200–1020/cm ($N-C_{arom}$ - und $N-C_{aliph}$ -Valenzschwingungen) sowie 1245/cm und 850/cm ($\delta_s CH_3$ - und $\delta_c CH_3$ -Schwingungen) keine Besonderheiten. Die Lage der ν_{as} -SiN(Si)-Schwingung zwischen 1000 und 850/cm ist deutlich abhängig von den an den Stickstoff gebundenen organischen Liganden. Sie verschiebt sich in den Cyclodisilazanen $[X-NSi(CH_3)_2]_2$ in der Reihe $X = CH_3$ (912), C_2H_5 (955?), $n-C_4H_9$ (923), C_6H_{11} (953), C_6H_5 (963), $2-C_{10}H_7$ (990/cm) zu höheren Frequenzen, was einer Verstärkung der Si-N-Bindungen durch Zunahme der $d_\pi-p_\pi$ -Bindungsanteile gleichzusetzen ist (Zunahme der thermischen und hydrolytischen Stabilität in gleicher Ordnung). Mit 912/cm für die ν_{as} -SiN(Si)-Schwingung in $[CH_3-NSi(CH_3)_2]_2$ ⁷⁾ ($X = CH_3$) erreicht sie einen für Cyclodisilazane sehr niederen Wert. Die Lage der Bande ist gegenüber der entspr. Bande beim Cyclotrisilazan $[CH_3-NSi(CH_3)_2]_3$ (940/cm) um 28/cm nach niederen Frequenzen verschoben. Das bedeutet, dass die Si-N-Bindung im Cyclodisilazan ($X = CH_3$) stark geschwächt ist. Hexamethyl-cyclodisilazan lässt sich daher leicht durch Katalysatoren (z. B. NH_4Cl) (oder auch thermisch) in das stabilere Nonamethyl-cyclotrisilazan überführen.

Damit wird auch verständlich, warum bei der Reaktion von Methylamin mit Dimethyldichlorsilan selbst unter günstigsten Bedingungen – unter denen sowohl die vollkommene Silylierung des Amins als auch ein Ringschluss erfolgt – nicht das Hexamethyl-cyclodisilazan (der 4gliedrige Ring), sondern der 6gliedrige Ring – das Nonamethyl-cyclotrisilazan – erhalten wird:



Auch bei der Darstellung von Hexamethyl-cyclodisilazan über N,N'-Dimethyl-dimethylsilandiamin (Ia), dessen Metallierung und Ringschluss mit Dimethyldichlorsilan, erhält man nur ein Gemisch bestehend aus Cyclodi-, -tri- und (dem erstmals isolierten und nach (7) gebildeten) -tetrasilazan XXIV⁸⁾:



⁶⁾ XXIII: $C_{22}H_{49}O_4N_3Si_2$ (547,9) Ber. C 61,38 H 9,01 N 7,67%; Gef. C 61,03 H 8,86 N 7,67%. Mol.-Gew. 538 (kryoskopisch in Benzol). Subl. 80°/0,01 Torr; Smp. 68–69°.

⁷⁾ Über die Darstellung von Hexamethyl-cyclodisilazan wurde kürzlich von LIENHARD & ROCHOW [12] berichtet. Auf eine Beschreibung unserer Ergebnisse wird daher in diesem Falle verzichtet.

Dagegen werden bei den Kombinationen der Substituenten (in Gl. (7) $R = CH_3/R' = C_2H_5$ (Verwendung von Ib) und $R = C_2H_5/R' = CH_3$) ausschliesslich Cyclodisilazane erhalten. Offenbar wird mit der vollkommenen Methylierung der Cyclodisilazane deren Stabilitätsgrenze aus noch unbekanntem Gründen stark herabgesetzt.

Die normalerweise bei Silazanen beobachtete Verstärkung der $d_\pi-p_\pi$ -Bindungsanteile der Si-N-Bindung bei zunehmend negativer Substitution am Silicium ist bei den N, N'-alkylierten und -arylierten Cyclodisilazanen nicht festzustellen. Die Frequenzen der asymm. SiN(Si)-Valenzschwingung, z. B. in $[C_2H_5-NSi(CH_3)_2]_2$ (II) und $[\beta-C_{10}H_7-NSi(CH_3)_2]_2$ (XIV) bei 955 bzw. 990/cm, sind in $[C_2H_5-NSi(C_6H_5)_2]$ (XI) und $[\beta-C_{10}H_7-NSi(C_6H_5)_2]_2$ (XV) nicht erhöht. Interessant und noch nicht zu deuten ist der grosse Unterschied der SiN(Si)-Frequenzen (945 bzw. 990/cm) in den am Stickstoff mit α - bzw. β -Naphtylresten substituierten Cyclodisilazanen XIII und XIV.

Während die am Stickstoff mit aliphatischen Resten substituierten Cyclodisilazane sehr empfindlich gegen Hydrolyse sind (ihre Empfindlichkeit nimmt mit zunehmender Festigung der Si-N-Bindung ab), sind Cyclodisilazane mit aromatisch substituiertem Stickstoff weitgehend stabil.

Besonders danke ich den Herren H. U. KELLENBERGER und A. WENGER für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen und Dr. J. J. DALY für Hilfe und Beratung bei der Bestimmung von Molekulargewichten und der Ausführung von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Diorganodichlorsilane, Monoorganotrichlorsilane sowie Siliciumtetrachlorid standen, ebenso wie die verschiedenen Amine, zur Verfügung und wurden vor ihrer Verwendung durch Destillation, Sublimation oder Rekrystallisation gereinigt. Butyllithium in Hexan (5,5-6N) wurde durch den Handel bezogen.

a) *Darstellung der N, N'-Diorgano-silandiamine I a-i*: Die Verbindungen (I a, b [5], f, h [13], g [14]) wurden nach bekannten Vorschriften erhalten. Die Darstellung der noch nicht bekannten I (c, d, e, i) erfolgte nach Gleichung (1). Dazu wird trockenes Amin in Hexan gelöst vorgelegt und

Tabelle 4. *Darstellung der Silandiamine I c, d, e, i*

Verbindung I	c	d	e	i
Amin	$n-C_4H_9NH_2$	$t-C_4H_9NH_2$	$C_6H_{11}NH_2$	$m-CF_3C_6H_4NH_2$
g (Mole)	175,5 (2,4)	175,5 (2,4)	198,4 (2,0)	161,1 (1,0)
Lösungsmittel Hexan (ml)	500	500	450	600
$(CH_3)_2SiCl_2$ - g (Mole)	77,5 (0,6)	77,5 (0,6)	64,5 (0,5)	32,2 (0,25)
Lösungsmittel Hexan (ml)	50	50	100	50
Reaktionszeit (Std.) ^{a)}	2	2	2	1
Ausbeute g (%)	93 (77,1)	87,2 (72,0)	87,7 (69,0)	36,7 (38,8)

a) Kochen unter Rückfluss

unter Ausschluss von Feuchtigkeit das Diorganodichlorsilan, mit etwas Hexan verdünnt, langsam unter Rühren zugetropft. Nach Abtrennung des Aminohydrochlorids durch Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wird I destillativ (VIGREUX-Kolonnen, 25 cm) gereinigt. Die Angaben zur Darstellung der einzelnen Verbindungen finden sich in Tab. 4, deren physikalische Daten in Tab. 3.

^{b)} XXIV: $C_{12}H_{36}N_4Si_4$ (348,8) Ber. C 41,32 H 10,40 N 16,06%; Gef. C 41,51 H 10,22 N 15,86%. Mol.-Gew. 341 (kryosk. in Benzol). Sdp. 155°/12 Torr; Smp. 205°. ν_{as} -SiN(Si) 887/cm.

Tabelle 5. Darstellung der Verbindungen II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X

Verbindung Nr.	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Nr.	Ib	Ic	Id ^f	Ie	If	Ih	Ih	If	If
g (Mole)	21,9 (0,15)	30,3 (0,15)		38,2 (0,15)	38,2 (0,16)	73,3 (0,2)	59,5 (0,16)	43,5 (0,18)	43,5 (0,18)
Lösungsmittel (ml)	130 ^{a)}	150 ^{a)}		180 ^{a)}	100 ^{c)}	250 ^{c)}	200 ^{c)}	250 ^{a)}	250 ^{d)}
g (Mole)	19,2 (0,3)	19,2 (0,3)		19,2 (0,3)	20,5 (0,32)	25,7 (0,4)	20,5 (0,32)	23,0 (0,36)	23,0 (0,36)
Lösungsmittel (ml) ^{b)}	50	50		50	53	67	53	60	60
Si-Chlorid	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	(C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	CH ₃ SiCl ₃	SiCl ₄				
g (Mole)	22,0 (0,17)	22,0 (0,17)		19,4 (0,15)	23,2 (0,18)	50,6 (0,2)	20,9 (0,16)	26,5 (0,18)	30,4 (0,18)
Lösungsmittel (ml)	10 ^{a)}	10 ^{a)}		30 ^{a)}	–	–	–	50 ^{a)}	50 ^{d)}
Reaktionszeit (Std.) ^{e)}	2	3		2,5	8	16	6	3–4	1
Umsatz (g LiCl) (%)	12,5 (98,5)	12,3 (97)	12,8 (100)	13,1 (103)	12,8 (95) ^{f)}	16,3 (96,5) ^{f)}	13,4 (100)	14,8 (96,7)	15,2 (99)
Ausbeute (%)	12,3 (40,8)	32,3 (83)	29,3 (75,5)	36,5 (78,9)	25,7 (49,5)	69,9 (63,8)	37,0 (54)	48,4 (85,5)	38,9 (64,5)
Rekristallisiert aus	–	–	–	–	CHCl ₃ /Hexan (3:1) Toluol	Brombenzol	Hexan	Benzol	Cyclohexan

^{a)} Toluol

^{b)} Hexan

^{c)} Kochen und Rückfluss

^{d)} Benzol

^{e)} Die Abtrennung der Verbindung vom LiCl erfolgte durch 16stdg. Extrahieren mit Xylol.

^{f)} Xylol-Isomerengemisch, Sdp. 137–143°

^{g)} Darstellung wie bei III

Tabelle 6. Darstellung der Cycloisilazane VI, VII, XI–XIX durch Pyrolyse von I

Verb. Nr.	VI	VII	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
Silindiamin (I)	f	a	h	g	i	b	g	g	g	g	g
g (Mole)	12,1 (0,05)	11,8 (0,1)	36,6 (0,1)	27,0 (0,1)	18,9 (0,05)	14,6 (0,1)	40,5 (0,15)	27,0 (0,1)	27,0 (0,1)	27,0 (0,1)	27,0 (0,1)
Amin (zur Umaminierung)	-	$C_6H_5NH_2$	-	-	$1-C_{10}H_7NH_2$	$2-C_{10}H_7NH_2$	$2-C_{10}H_7NH_2$	$m-CF_3C_6H_4NH_2$	$m-FC_6H_4NH_2$	$p-FC_6H_4NH_2$	$m-CIC_6H_4NH_2$
g (Mole)	-	9,3 (0,1)	-	-	14,3 (0,1)	14,3 (0,1)	21,5 (0,15)	16,1 (0,1)	11,1 (0,1)	11,1 (0,1)	12,7 (0,1)
Reaktions- temperatur (°C)	340–350	100–314	419–440	331–425	310–320	164–450	100–475	195–360	242–380	220–398	220–380
Reaktionszeit (Std.)	6,5	7,6	1,5	30	7,1	12,8	3,8	2,7	12	19,1	19,5
Umsatz ^{a)} (%)	98,5	95	97,7	99,3	87	90,0	95	93,5	94,5	95	94,5
Rohausbeute g (%)	7,1 (96)	14,2 (95)	26,0 (95,8)	13,1 (58,1)	7,4 (68)	16,8 (84,5)	18,6 (93,5)	44 (91)	22,4 (65,5)	24,4 (83,7)	21,1 (72,6)
Rekristallisiert aus	Benzol	Benzol	Brombenzol	Benzol	Petroläther ^{b)}	Cyclohexan	Cyclohexan	Toluol	Cyclohexan ^{b)}	Xylol ^{b)} ^{c)}	Xylol ^{b)} ^{c)}
Ausbeute (%)	92	94,3	91,2	57	26,7	82,5	90,3	89,5	63,1	75,8	70,0

a) Aus der quantitativen Bestimmung des abdestillierten Amins berechnet. c) Xylol-Isomergemisch, Sdp. 137–143°.

b) Zusatz von Aktivkohle.

b) *Darstellung der Cyclodisilazane II–X über die Metallierung von I*: Die Verbindungen werden alle auf ähnlichem Wege hergestellt. Zu I, gelöst in Benzol, Toluol oder Xylol, wird unter Rühren und in einer N_2 -Atmosphäre (wenn nötig unter Eiskühlung) die berechnete Menge Butyllithium (in Hexan) getropft. Dabei scheidet sich in den Fällen VI–X das Dilithiumsals von I als in den Lösungsmitteln schwerlösliche, griessige Substanz ab (bei den N, N' -alkylierten Lithiumverbindungen wurde keine Niederschlagbildung beobachtet). Nach 1–2stdg. Kochen wird zur Lösung oder Suspension des Lithiumsals die entsprechende Menge Diorganodichlorsilan getropft (bei IX und X wird das Chlorid vorgelegt und das Lithiumsals zugegeben). Nach Kochen des Ansatzes, Abtrennen des ausgeschiedenen Lithiumchlorids durch Zentrifugieren und weitgehender Abdestillation des Lösungsmittels wird die Verbindung durch Destillieren (II, III, IV, V) über eine Drehbandkolonne oder durch Umkristallisieren (VI–X) gereinigt. Nähere Angaben zur Darstellung der einzelnen Verbindungen s. Tab. 5.

c) *Darstellung der Cyclodisilazane VI und VII mittels metallierten Anilins*: VI. – In der wie unter b) beschriebenen Weise werden 14,0 g (0,15 Mol) Anilin in 100 ml Xylol mit 0,3 Mol Butyllithium (in 50 ml Hexan) zur Reaktion gebracht. Das Dilithiumsals des Anilins fällt als weisser Niederschlag aus. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird die Temperatur 1 Std. auf 100° gehalten und dann das Hexan unter gleichzeitigem Ersatz durch 50 ml Xylol abdestilliert. Zur gerührten Suspension des Lithiumsals wird eine Lösung von 19,4 g (0,15 Mol) $(CH_3)_2SiCl_2$ in 200 ml Xylol gegeben und der Ansatz 5 Std. gekocht (140°). Die unter b) beschriebene Aufarbeitung ergab – bei einem Umsatz (Auswaage an LiCl) von 98,5% – VI in 44% (9,82 g) Ausbeute.

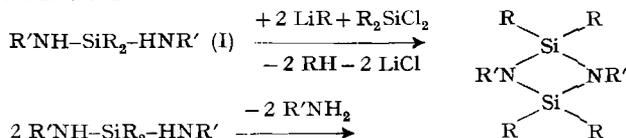
VII. – Wie vorstehend beschrieben, wurde das Dilithiumsals des Anilins (gleicher Ansatz wie bei VI) mit 38,0 g (0,15 Mol) $(C_6H_5)_2SiCl_2$, gelöst in 50 ml Xylol, umgesetzt. Nach 5stdg. Rückflussskochen bei 140° wurde der Ansatz im Autoklaven 15 Std. auf $250\text{--}300^\circ$ gehalten. Der Umsatz betrug 95%, die Ausbeute an VII (nach Extraktion des LiCl/VII-Gemenges mit Xylol) 48,5%.

d) *Darstellung der Cyclodisilazane VI, VII, XI, XII durch Pyrolyse von I*: In einem Kolben, der mit einem in die Schmelze eintauchenden Thermometer und einem Destillationsaufsatz ausgestattet ist, wird I im elektrischen Ofen ($450\text{--}500^\circ$) unter N_2 erhitzt. Bei den in der Tab. 6 angegebenen Temperaturen beginnt die Reaktion unter Abdestillieren von Amin, das durch Auffangen in einer graduierten Falle oder durch Einleiten in 1N HCl quantitativ bestimmt wird (Umsatzkontrolle!). Während des Abbaus steigt die Innentemperatur des Kolbens auf den angegebenen Endwert. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhalts (der dabei stets kristallin erstarrte) wird dieser mit Hexan bei Zimmertemperatur 1 Std. gerührt. Die Kristalle werden abfiltriert, bei $70^\circ/01$ Torr getrocknet (Rohausbeute) und umkristallisiert. Nähere Angaben s. Tab. 6.

e) *Darstellung der Cyclodisilazane VI, XIII–XIX durch Pyrolyse von I nach Umaminierung*: I und die berechneten Mengen Amin (Angaben s. Tab. 6) werden in einem Kolben, der mit einem in die Schmelze eintauchenden Thermometer und einem thermostatisierten Rückflusskühler (die Kühlertemperatur lag jeweils etwa 10° über dem Sdp. des abdestillierenden Amins) versehen ist, zum Sieden erhitzt. Das freiwerdende Amin wird mit einem leichten N_2 -Strom in die mit 1N HCl beschickte Vorlage übergetrieben (Umsatzkontrolle!). Aufarbeitung des kristallinen Kolbeninhalts wie unter d).

ZUSAMMENFASSUNG

Cyclodisilazane mit alkyl- oder aryl-substituiertem Stickstoff können aus den N, N' -Diorgano-silandiaminen I sowohl über die zweifache Metallierung von I und anschliessender Reaktion mit Diorganosiliciumdichlorid als auch direkt durch deren Pyrolyse hergestellt werden:



MONSANTO RESEARCH SA.,
Binzstrasse 39,
Zürich 3/45

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] IV. und V. Mitt.: W. FINK, Chem. Ber., im Druck; VI. Mitt.: J. J. DALY & W. FINK, J. chem. Soc., im Druck; III. Mitt.: Helv. 46, 720 (1963).
 [2] W. FINK, Chem. Ber. 96, 1071 (1963).
 [3] U. WANNAGAT, C. KRÜGER & H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. 314, 80 (1962).
 [4] TH. W. RAY & R. E. BURKS JR., Southern Research Institute, Birmingham (Alabama), Annual Rep., Feb. 1961; W. FINK, unveröffentlicht.
 [5] E. LARSON & B. SMITH, Acta chem. scand. 3, 487 (1949).
 [6] K. ZIEGLER & H. OHLINGER, Liebigs Ann. Chem. 495, 84 (1932).
 [7] U. WANNAGAT & H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. 308, 337 (1961); Chem. Ber. 94, 1540 (1961); W. FINK, Helv. chim. Acta 45, 1081 (1962).
 [8] Schweizer Pat.-Anmeldung 3840/62.
 [9] Schweizer Pat.-Anmeldung 811/63.
 [10] Schweizer Pat.-Anmeldung 3275/63.
 [11] Vgl. R. & J. S. FESSENDEN, Chem. Reviews 61, 369 (1961).
 [12] K. LIENHARD & E. G. ROCHOW, Angew. Chem. 75, 638 (1963).
 [13] H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5802 (1951).
 [14] R. A. BENKESER, R. E. ROBINSON & H. LANDESMAN, J. Amer. chem. Soc. 74, 5699 (1952).

59. Novobiocin V [1]¹⁾

Synthesen und Reaktionen von Acyl-noviosylhalogeniden

von B. P. Vaterlaus und H. Spiegelberg

(7. I. 64)

Die Synthese des Novobiocins verlangt die Verknüpfung der Noviose in der Form eines geeigneten Derivates mit einer passenden Aglykonkomponente zu einem α -Glykosid [2]. Die notwendige Voraussetzung dazu bildet die Herstellung von acylierten Noviosylhalogeniden und die Kenntnis ihrer Umsetzungen. Sie stellen Intermediärprodukte im Sinne der KOENIGS-KNORR-Glykosidsynthese [3] dar, die, mit entsprechenden Vorstufen der Novobiocinsäure [4] als Aglykonkomponente, den Aufbau zum Antibioticum ermöglichen sollen.

Für die Stereochemie der gebildeten Glykosidbindung [5] ist die Konfiguration des Halogensubstituenten am anomeren Kohlenstoffatom in bezug auf den benachbarten Acyloxyrest in den acylierten Glykosylhalogeniden bestimmend [6]. Die Erfahrung lehrt, dass 1,2-*trans*-Acyl-glykosylhalogenide in Glykosidsynthesen bevorzugt mit Nachbargruppenbeteiligung reagieren. Diese Reaktion ist durch eine *doppelte* WALDEN'sche Umkehrung des anomeren Zentrums des verwendeten Zuckers charakterisiert und führt demnach bei α -(1,2-*trans*)-Acyl-glykosylhalogeniden zu α -Glykosiden. Ausser diesem Typus von Acyl-glykosylhalogeniden können auch β -(1,2-*cis*)-Derivate desselben Zuckers zu Synthesen von α -(1,2-*trans*)-Glykosiden herangezogen werden. Die Konfiguration des Glykosides hängt aber in diesem Falle von den allgemeinen Reaktionsbedingungen ab. Es ist hier möglich, unter *einfacher* WALDEN'scher Umkehrung zu α -Glykosiden zu gelangen. Das Produkt wird aber sehr oft ein Gemisch von anomeren Substanzen sein.

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 514.