

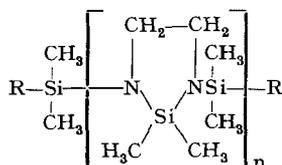
116. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, X [1] Oligo-[1,3-diaza-2-sila-cyclopentane]

von **Walter Fink**

(25. I. 66)

Bis-[3-phenyldimethylsilyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentyl-(1)]-dimethylsilan (**2b**) wird neben 1,3-Bis-phenyldimethylsilyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan (**1b**) in der Reaktion von Äthylendiamin mit Phenyldimethylsilan in Gegenwart von NaH als Katalysator gebildet [2] (**1b**: R = C₆H₅, n = 1; **2b**: R = C₆H₅, n = 2).

Formal ist **2b** das erste Glied (mit n = 2) einer Reihe von Oligomeren vom Typ



die ausschliesslich aus über Si(CH₃)₂-Brücken verknüpften 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan-Einheiten aufgebaut zu denken sind. Verbindungen dieser Art mit n > 1 sind – mit einer Ausnahme [2] – bisher nicht isoliert worden¹⁾.

Die kleinen und straffen 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentanringe (ebenso auch die Cyclo-disilazanringe) haben gute thermische Stabilität. Für vergleichende Untersuchungen an thermisch beständigen Polymeren, die diese Einheiten enthalten, war es von Interesse auch Polymere miteinzubeziehen, die als Segment nicht monomere, sondern oligomere 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane mit definierter Kettenlänge enthalten.

Im folgenden soll über die Darstellung und einige Reaktionen von an den endständigen Fünfringen dimethylchlorsilylsubstituierten Oligomeren berichtet werden.

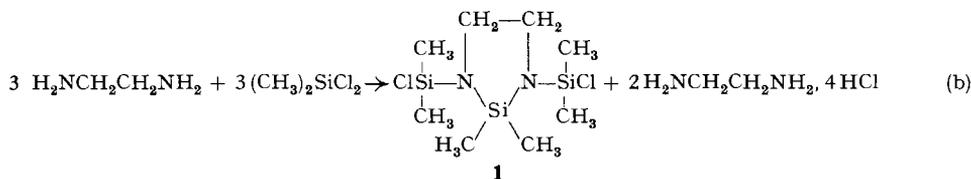
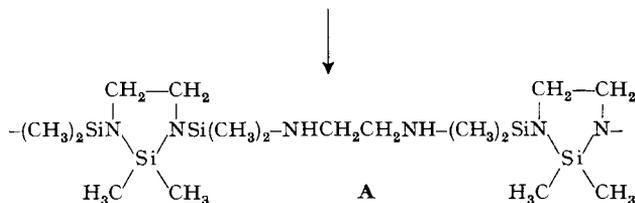
Zur Gewinnung dieser Verbindungen griffen wir auf die schon früher von HENGLEIN & LIENHARD [3] beschriebene Umsetzung von Äthylendiamin mit Dimethyldichlorsilan zurück. Diese führt je nach der Stöchiometrie der Reaktionspartner zu verschiedenen Endprodukten:

Im molaren Verhältnis 2 : 1 umgesetzt resultieren lineare Polymere [3] [5]; durch mancherlei Einflüsse gehen sie in Polymere der Struktur **A** über, in denen das Ring/Ketten-Verhältnis etwa 2 : 1 entspricht [6] (Reaktionsschema a). Monomeres 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan (**1**) bildet sich dagegen aus Äthylendiamin und Dimethyldichlorsilan im molaren Verhältnis 1 : 1 [3] (Gleichung b).

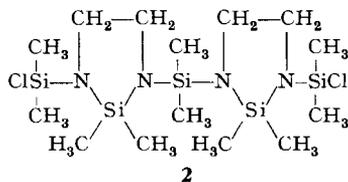
Bei der Darstellung von **1** nach der Literaturangabe [3] (Zutropfen von Dimethyldichlorsilan zu einer auf 0° gehaltenen benzolischen Lösung von Äthylendiamin) konnten wir **1** nur in sehr schlechten Ausbeuten isolieren. Dagegen fallen beträcht-

¹⁾ Über die Darstellung monomerer 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane vgl. [3] [4].

liche Mengen an polymeren Produkten als Destillationsrückstand an. Ausserdem wird ein grosser Teil des eingesetzten Dimethyldichlorsilans unverändert zurück-erhalten. Es lag daher nahe anzunehmen, dass die Reaktionspartner nur etwa im Verhältnis 2 : 1 – möglicherweise zu Polymeren der Struktur **A** – reagiert hatten, und dass die Cyclisierung der $-\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ Ketten in **A** mit Dimethyldichlor-silan zu 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan-Einheiten sowie der Abbau des Polymeren zu **1** bei 0° nur sehr unvollständig verlaufen waren.



Tatsächlich ergibt die Durchführung der Reaktion (Gl. b) in siedendem Benzol eine sehr viel höhere (beim Kochen des nach weitgehender Entfernung des Benzols verbleibenden Rückstandes mit Dimethyldichlorsilan im Überschuss quantitative) Ausbeute an **1**. Während sich nun die bei der Darstellung von **1** bei 0° erhaltenen Polymeren nicht weiter auftrennen lassen (uneinheitliche Zersetzung beim Versuch der Destillation im Hochvakuum), können die hochviskosen, halogenhaltigen, bei der Darstellung von **1** in siedendem Benzol anfallenden Destillationsrückstände destillativ aufgearbeitet werden.

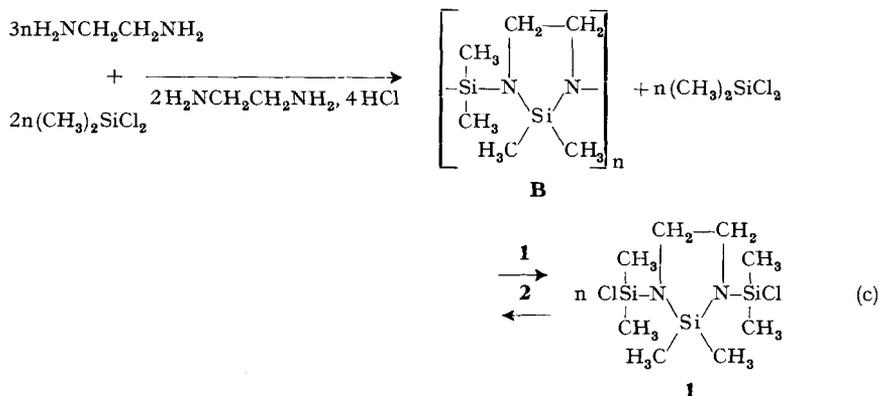


Das chlorfunktionelle Bis-[3-dimethylchlorsilyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentyl-(1)]-dimethylsilan (**2**) kann daraus als nächsthöhere (Haupt-)Fraktion isoliert und durch Redestillation analysenrein erhalten werden.

Die analytische Zusammensetzung der weiteren, im Hochvakuum bis zu 330° überdestillierenden, nicht konstant siedenden Fraktionen weist darauf hin, dass Gemische höhergliedriger Oligomerer ($n > 2$) vorliegen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen gingen wir davon aus, dass unter geeigneten Reaktionsbedingungen die Umsetzung zwischen Äthylendiamin und Dimethyldichlorsilan (Gl. b) quantitativ verläuft; d. h., dass sich polymeres **B**, das wir als

die Vorstufe des Abbaus betrachten und das sich bei einem molaren Verhältnis Äthylendiamin/Dimethyldichlorsilan = 3 : 2 bilden sollte, mit Dimethyldichlorsilan vollkommen zu **1** umgesetzt (Gl. c).



Zwischen den Stöchiometrien der Reaktionen (b) und (c) liegen die berechneten molaren Umsetzungsverhältnisse von Äthylendiamin mit Dimethyldichlorsilan zur Darstellung zwei- bis höhegliedriger Oligo-[1,3-diaza-2-sila-cyclopentane]. Für die einzelnen Oligomeren berechnen sich die Werte zu: $n = 2$, 3 : 2,5; $n = 3$, 3 : 2,33; $n = 4$, 3 : 2,25; $n = 5$, 3 : 2,2; $n = \infty$, 3 : 2.

Bei allen Reaktionen, die mit diesen molaren Umsetzungsverhältnissen unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen durchgeführt wurden, ergab die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte neben wenig **1** ein Spektrum von Oligomeren. Die nach der Stöchiometrie zu erwartende Verbindung bildete jedoch in jedem Falle den Hauptbestandteil (vgl. Tab. 1).

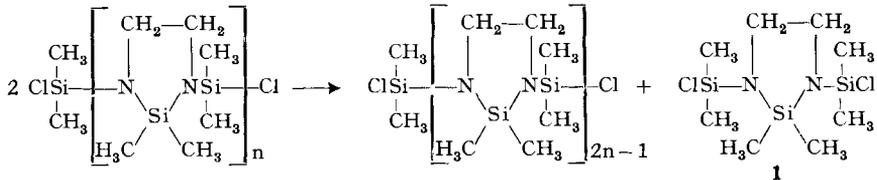
Tabelle 1. Oligomerenverteilung in % (bezogen auf Reaktionsprodukt = 100%) bei wechselnden molaren Verhältnissen Äthylendiamin/Dimethyldichlorsilan (Mittelwerte von 2 Versuchen)

Äthylendiamin/ Dimethyldichlorsilan	$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{ClSi}-\text{N} \quad \text{N}-\text{Si}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n $					
	[Mole]	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
3 : 3,00		77,0	21,7			
3 : 2,50		19,9	46,4	18,0	3,3	
3 : 2,33		11,3	28,1	42,9	10,8	2,5
3 : 2,25		10,8	19,8	23,8	34,2	8,6
3 : 2,20		3,4	8,5	15,3	25,7	29,2

Isolieren konnten wir so die Oligomeren bis zu $n = 5$ als hellgelbe bis bräunliche, gegen Feuchtigkeit empfindliche Flüssigkeiten, deren Viskositäten mit steigendem n stark zunehmen. Bei längerem Stehen neigen die Verbindungen mit $n = 3, 4$ und 5 zur Kristallisation, ohne dass es jedoch gelänge, sie durch Rekrystallisation zu reinigen.

Höhergliedrige Oligomere ($n > 5$) bilden den Hauptbestandteil der kleinen Destillationsrückstände. Durch Destillation können diese Verbindungen nicht mehr weiter aufgetrennt werden; sie führt bei den dazu nötigen hohen Temperaturen ($> 350^\circ$ i. Hochv.) zur Kondensation und zu Polymeren mit der 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan-Struktur.

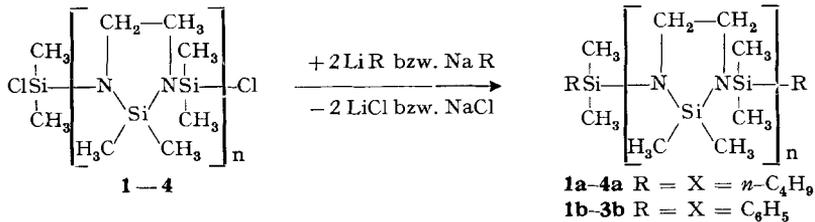
Die Kondensation kann sowohl durch Austritt von 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan (**1**) erfolgen als auch in Umkehrung der Reaktion 1 (Gleichung c) unter Dimethyldichlorsilan-Abspaltung (Reaktion 2, Gl. c). Für beide Kondensationsarten ergaben



sich Anhaltspunkte. In nicht ins Gewicht fallendem Masse finden diese Kondensationen auch während der Destillation der oligomeren Verbindungen statt, und zwar bei den höhergliedrigen mehr (höhere Destillationstemperaturen!) als bei den niedergliedigen.

Eine teilweise Auftrennung ist möglich durch fraktionierte Fällung. Sie führte in einem Falle zur Isolierung des Oligomeren mit $n = 9$ – allerdings in nicht ganz analysenreiner Form²⁾.

Bei den Umsetzungen, die mit den Oligomeren **1–5** durchgeführt wurden, beschränkten wir uns weitgehend auf Reaktionen am Dimethylchlorsilylrest. Das Halogen lässt sich in bekannter Weise mit *n*-Butyllithium gegen den Butylrest austauschen; man gelangt zu den Verbindungen **1a–4a** – leicht beweglichen, wasserklaren Flüssigkeiten, die in befriedigenden, mit steigendem *n* abnehmenden Ausbeuten anfallen.



Der Ersatz nur eines Chlors in **1** durch eine *n*-Butylgruppe ist ebenfalls möglich und führt zu der nicht sonderlich beständigen Verbindung **7**.

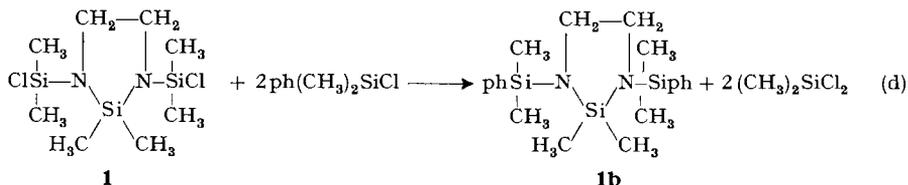
Die Ausbeuteerniedrigung bei den Oligomeren mit höheren *n* dürfte zurückzuführen sein auf Spaltungen der Si-N-Bindungen durch in der Reaktion gebildetes LiCl (vgl. [4] [7]). Der Einfluss von Lithiumchlorid (das stets noch in Spuren vorhanden ist) auf die Verbindungen während der Destillation ist wegen der höheren Destillationstemperaturen naturgemäss bei den höhergliedrigen Oligomeren grösser.

Überwiegend Spaltung der Si-N-Bindung ist bei der Alkylierung oder Arylierung von **1–5** durch Grignardierung zu beobachten. Unter dem Einfluss der Magnesiumsalze werden Polymere mit unbekannter Zusammensetzung und Struktur gebildet.

²⁾ Die physikalischen Daten sowie die Analysen aller dargestellten Verbindungen sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Phenylierung von **1-3** zu monomeren bis oligomeren 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentanen mit endständigen Phenyl dimethylsilyl-Gruppen (**1b-3b**) erfolgt zweckmässig mit Phenylnatrium. Die Ausbeuten sind befriedigend. **2b** war bereits früher aus der Reaktion von Äthylendiamin mit Phenyl dimethylsilan neben 1,3-Bis-phenyl dimethylsilyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan (**1b**) in 50% Ausbeute gewonnen worden [2].

1b-3b sind Flüssigkeiten mit zunehmender Viskosität und Gelbfärbung in den höheren Gliedern. **2b** kristallisiert nach längerem Stehen und kann aus Petroläther rekristallisiert werden. Für die Darstellung der endständig triorganosilylsubstituierten monomeren und oligomeren 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane ist es nicht unbedingt erforderlich, von den endständig dimethylchlorsilylsubstituierten Verbindungen auszugehen und diese zu alkylieren oder zu arylieren. Durch Umsilylierung



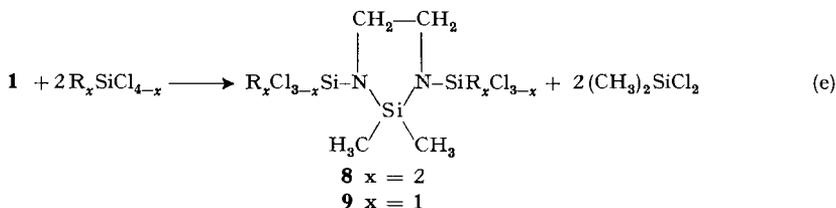
an den 1,3-Dimethylchlorsilyl-Gruppen in **1**, z. B. mit Phenyl dimethylchlorsilan nach (d) lässt sich **1** in **1b**, und bei Umsilylierung im molaren Verhältnis 1 : 1 etwa nach



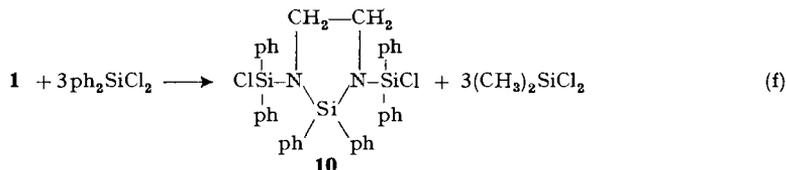
in ein Gemisch aus **1b**, vorwiegend **2b**, sowie etwas **3b** überführen.

Die einzelnen Komponenten können durch Destillation getrennt werden.

Sehr leicht gelingt in **1**, schon bei Temperaturen von 120–160°, der Austausch der Dimethylchlorsilyl-Gruppen gegen Diarylchlor- oder Aryldichlor-Reste. Durch Reaktion von **1** mit zwei Mol-Äquiv. Diphenyldichlorsilan ($x = 2$) erhielten wir in guten Ausbeuten die Verbindung **8**, mit Phenyltrichlorsilan ($x = 1$) die Verbindung **9**.

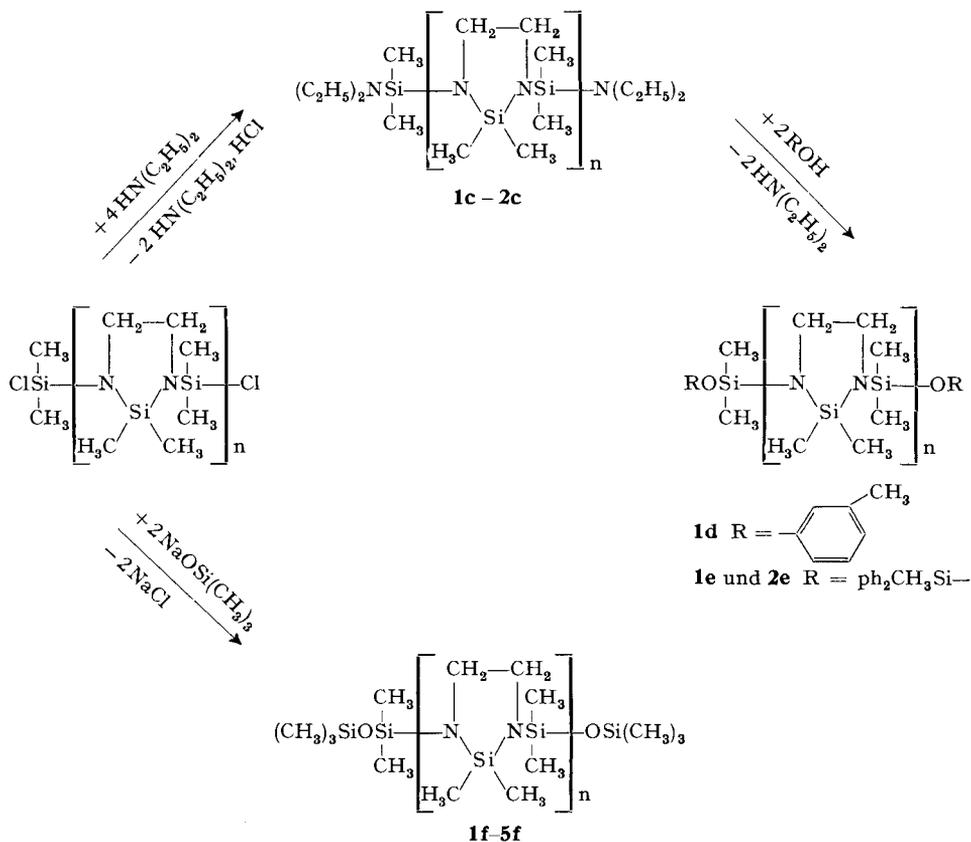


Bei einem molaren Umsetzungsverhältnis von **1** zu Diphenyldichlorsilan = 1 : 3 kann auch die Ring-Si(CH₃)₂-Einheit durch eine Si(C₆H₅)₂-Gruppierung ersetzt werden. Die dazu erforderlichen Reaktionstemperaturen liegen zwischen 200 und 400°. Die Ausbeuten an **10** sind sehr hoch.



Bei den oligomeren Verbindungen **2–5** gelingen diese Umsilylierungsreaktionen nicht mehr oder nur noch sehr unvollständig; sie führen unter Abbau der 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan-Ketten überwiegend zu schwer trennbaren Monomergemischen.

Die chlorfunktionellen Verbindungen **1** und **2** führten wir mit Diäthylamin in die entsprechenden endständig diäthylamino-dimethylsilylsubstituierten Verbindungen **1c** und **2c** über, aus denen sich mit Phenolen oder Silanolen unter Knüpfung von Si–O–C bzw. Si–O–Si Bindungen die Diäthylaminoester wieder abspalten lassen. Dargestellt werden können so phenoxy(**1d**)- bzw. siloxy(**1e–2e**)-substituierte Verbindungen.



Der $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}$ -Rest sollte wegen der ausgeprägten Neigung des Trimethylsilanols zur basenkatalysierten Eigenkondensation vorteilhafter direkt durch Umsetzung von Natriumtrimethylsilanolat mit den entsprechenden chlorfunktionellen Monomeren und Oligomeren (**1–5**) eingeführt werden.

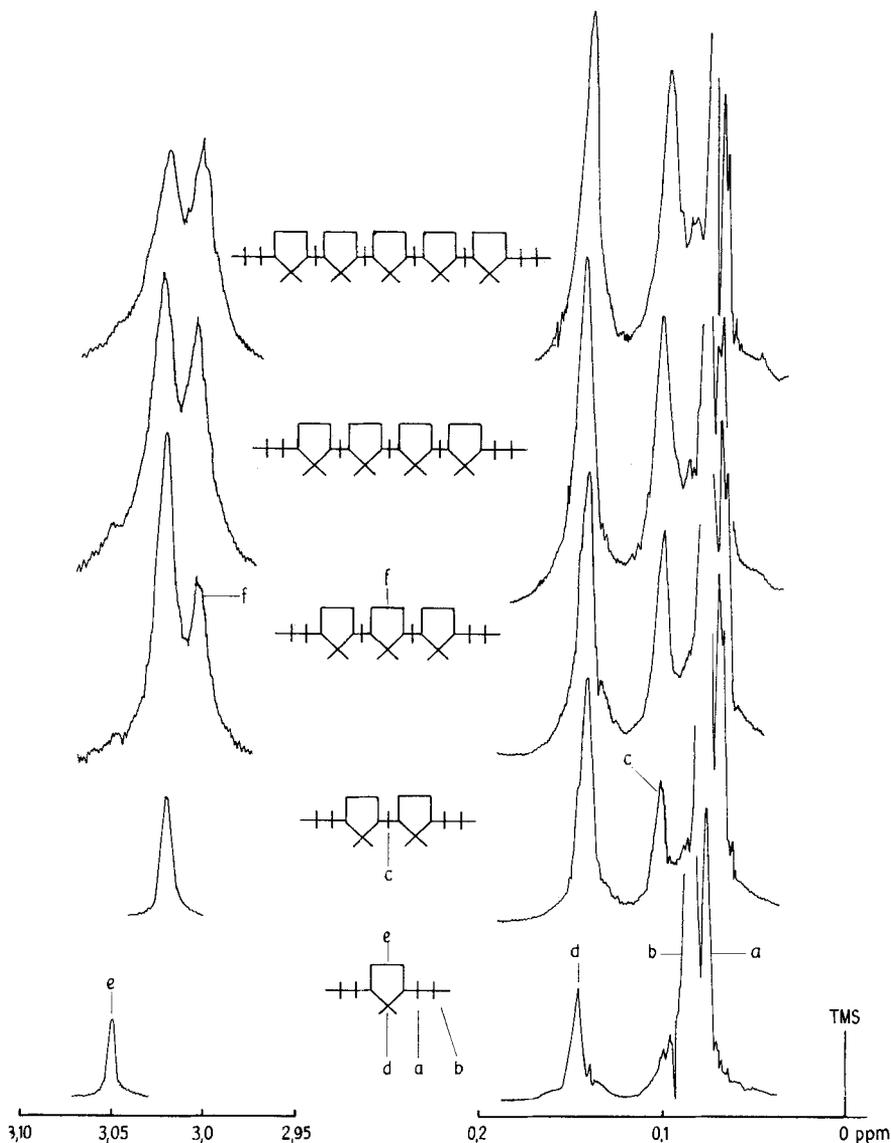
Alle monomeren und oligomeren 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane mit Siloxanbindungen sind wasserhelle und auffallend niederviskose Flüssigkeiten mit z. T. sehr tief liegenden Erstarrungspunkten.

Die Konstitutionen der dargestellten Verbindungen wurden mittels Analysen, Molekulargewichten und Infrarot-Spektren sichergestellt. Allen Verbindungen ge-

meinsam ist die scharfe und äusserst lagekonstante, für den 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan-Ring charakteristische Bande bei 1340 cm^{-1} .

An den Verbindungen **1f–5f** wurden zusätzlich die ^1H -Kernresonanzspektren aufgenommen, die in allen Fällen das auf Grund der Strukturformeln zu erwartende Bild zeigen (vgl. Tab. 2).

In **1f** findet sich nur eine scharfe Resonanz für die Ring- CH_2 -Gruppen (e) bei $3,05\text{ ppm}$, sowie die Resonanzlinien der Methylprotonen der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - (a), $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -



^1H -Kernresonanzspektren der Verbindungen **1f–5f**
(die ^{29}Si -Satelliten wurden nicht eingezeichnet)

Tabelle 2. *Spektrale Zuordnung der ¹H-Kernresonanzspektren der Verbindungen 1f-5f**) **)*

Verb. Nr.	Formel
1f	<p style="text-align: center;"> ^e CH₂-CH₂ CH₃ CH₃ (CH₃)₃SiOSi-N N-SiOSi(CH₃)₃ CH₃ CH₃ CH₃ H₃C CH₃ </p> <p style="text-align: center;">b a d a b</p>
2f	<p style="text-align: center;"> ^e ^e CH₂-CH₂ CH₂-CH₂ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ (CH₃)₃SiOSi-N N-Si-N N-Si-N N-Si-OSi(CH₃)₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ H₃C CH₃ H₃C CH₃ </p> <p style="text-align: center;">b a d c d a b</p>
3f	<p style="text-align: center;"> ^e ^f ^e CH₂-CH₂ CH₂-CH₂ CH₂-CH₂ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ (CH₃)₃SiOSi-N N-Si-N N-Si-N N-Si-N N-SiOSi(CH₃)₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ H₃C CH₃ H₃C CH₃ H₃C CH₃ </p> <p style="text-align: center;">b a d c d c d a b</p>
4f	<p style="text-align: center;"> ^e ^f ^e CH₂-CH₂ CH₂-CH₂ CH₂-CH₂ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ (CH₃)₃SiOSi-N N-Si-N N-Si-N N-Si-N N-SiOSi(CH₃)₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ H₃C CH₃ H₃C CH₃ H₃C CH₃ </p> <p style="text-align: center;">b a d c d c d a b</p>
5f	<p style="text-align: center;"> ^e ^f ^e CH₂-CH₂ CH₂-CH₂ CH₂-CH₂ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ (CH₃)₃SiOSi-N N-Si-N N-Si-N N-Si-N N-SiOSi(CH₃)₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ H₃C CH₃ H₃C CH₃ H₃C CH₃ </p> <p style="text-align: center;">b a d c d c d a b</p>

*) Gemessen in CDCl₃-Lösung. **) Aufgenommen mit einem VARIAN-A-60-Spektrographen bei 60 MHz

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{---Si---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \quad \end{array}$
a	b	c	d	e	f
Chemische Verschiebung in ppm ^{***})					
-0,073	-0,080	-	-0,146	-3,05	-
-0,067	-0,076	-0,100	-0,141	-3,02	-
-0,068	-0,075	-0,098	-0,140	-3,02	-2,98
-0,067	-0,075	-0,100	-0,142	-3,03	-3,00
-0,067	-0,075	-0,098	-0,142	-3,02	-3,00

***) Tetramethylsilan (TMS) als innerer Standard.

(d) und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - (b) Einheiten. In **2f** tritt zusätzlich das Signal der zwischen den beiden 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan-Ringen stehenden Protonen der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - (c) Gruppe (bei 0,100 ppm) auf, dessen Intensität in den Spektren der Verbindungen **3f–5f** naturgemäss zunimmt. Während das Signal der $-\text{CH}_2$ -Ringgruppierungen in **2f** noch aus einer einzigen Bande (e) besteht, ist es in **3f** in ein Dublett aufgespalten. Die bei höheren Feldstärken liegende Resonanzlinie (f), die in **4f** und **5f** an Intensität zunimmt, lässt sich den mittelständigen Fünfring-Einheiten zuordnen.

Eine neuerliche Aufspaltung der $-\text{CH}_2$ -Signale durch die $-\text{CH}_2$ -Gruppen des symmetrischen, mittelständigen Fünfrings in **5f** konnten wir ebensowenig beobachten wie die erwartete Aufspaltung der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - (c) Signale in **4f** und **5f**. Das Signal der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - (a) Protonen spaltet sich in **2f–5f** in ein Dublett auf, wofür wir keine Erklärung finden.

Die Integration der einzelnen Protonenarten bereitet wegen der sehr nahe beieinanderliegenden Signale Schwierigkeiten und liefert Werte, die mehr oder weniger stark von der Theorie abweichen. Auf eine Wiedergabe wurde daher verzichtet.

In Tabelle 2 sind die beobachteten Resonanzen der einzelnen Protonenarten zusammengestellt. Die Figur gibt das Spektrenbild der Verbindungen **1f** bis **5f** wieder.

Den Herren H. U. KELLENBERGER und A. WENGER habe ich für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche, Mr. D. R. BEASECKER, Mr. D. BAUER und Mr. L. E. BADEN (MONSANTO COMPANY, St. Louis, Mo.) für die Aufnahme der Kernresonanzspektren zu danken.

Experimenteller Teil

Diphenyldichlorsilan³⁾, Phenyltrichlorsilan³⁾, Dimethyldichlorsilan³⁾, Diphenylmethylchlorsilan⁴⁾ und Phenyldimethylchlorsilan⁴⁾ wurden durch den Handel bezogen. Diphenylmethylsilanol [8], Trimethylsilanol [9], Natriumtrimethylsilanolat [10] und Phenylnatrium [11] stellten wir nach bekannten Verfahren her. Butyllithium (2,0N in Hexan) sowie die Amine standen zur Verfügung.

Alle Operationen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit, zweckmässig in einer N_2 -Atmosphäre, durchgeführt. Die physikalischen Daten der angeführten Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Darstellung der dimethylchlorsilylsubstituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane 1–6: Zu 120,1 g (2 Mol) Äthylendiamin in 1000 ml Benzol wurden bei Raumtemperatur und unter kräftigem Rühren langsam 129,1 g (1 Mol) Dimethyldichlorsilan getropft und nach anschliessendem einstündigem Kochen die zur Darstellung von **1–5** berechnete Menge Dimethyldichlorsilan [129,1 g (1 Mol); 85,1 g (0,66 Mol); 71,0 g (0,55 Mol); 64,5 g (0,50 Mol); 59,3 g (0,46 Mol)] gegeben. Man kocht eine weitere Stunde. Das Reaktionsgut wurde nach dem Abkühlen durch Filtration vom Hydrochlorid befreit und nach Abdstillieren des Benzols im Vakuum fraktioniert; die prozentualen Ausbeuten an **1–5** bei den einzelnen Ansätzen finden sich in Tabelle 1.

Zur Isolierung von **6** wurde der Destillationsrückstand des Ansatzes zur Darstellung von **5** in sehr wenig Hexan warm gelöst, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und das sich (nach Abtrennen der Aktivkohle) im Verlaufe von einigen Tagen ausscheidende Produkt noch zweimal aus frischem Hexan umgelöst.

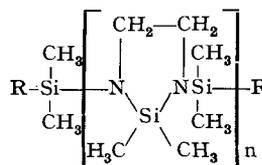
Butylierung und Phenylierung der Verbindungen 1–4 bzw. 1–3: Zur Umsetzung mit Butyllithium wurden **1–4** in jeweils 50 ml Hexan gelöst (zur Darstellung von **7** wurden 100 ml verwendet) und dazu unter Rühren die angegebene Menge Butyllithium getropft. Nach 1stdg. Kochen, Abtrennung des LiCl und des Lösungsmittels wurden **1a–4a** sowie **7** durch Destillation gereinigt.

³⁾ FLUKA AG CHEMISCHE FABRIK, Buchs SG.

⁴⁾ PENINSULAR CHEMRESEARCH INC., Gainesville, Florida, USA.

Tabelle 3

Physikalische Daten und Analysen^{a)} der dargestellten monomeren und oligomeren 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane



Verbindung Nr.	n	Sdp./Torr	n_D^{20}	Summenformel	Mol.-Gew. b)	C %	H %	N %
R = Cl								
1	1	87°/0,1	—	C ₃ H ₂₂ N ₂ Cl ₂ Si ₃	Ber. 301,5 Gef. 296	31,87 31,58	7,36 7,41	9,29 c) 9,20
2	2	148–150°/0,05	1,4819	C ₁₄ H ₃₈ N ₄ Cl ₂ Si ₅	Ber. 473,8 Gef. 452	35,49 35,94	8,08 7,93	11,82 d) 11,62
3	3	225–227°/0,1	1,4878	C ₂₀ H ₅₄ N ₆ Cl ₂ Si ₇	Ber. 646,2 Gef. 690	37,17 37,07	8,42 8,14	13,01 e) 13,05
4	4	281°/0,05	1,4910	C ₂₆ H ₇₀ N ₈ Cl ₂ Si ₉	Ber. 818,6 Gef. 798	38,15 38,27	8,62 8,36	13,69 f) 13,49
5	5	304–308°/0,06	—	C ₃₂ H ₈₆ N ₁₀ Cl ₂ Si ₁₁	Ber. 991,0 Gef. 965	38,87 37,27	8,75 8,52	14,13 g) 14,39
6	9	—	—	C ₅₆ H ₁₆₀ N ₁₈ Cl ₂ Si ₁₉	Ber. 1680,6 Gef. —	40,02 39,13	9,00 8,39	15,30 h) 15,00
R = n-C ₄ H ₉								
1a	1	108–109°/0,03	1,4582	C ₁₆ H ₄₀ N ₂ Si ₃	Ber. 344,8 Gef. 320	55,73 55,65	11,69 11,49	8,12 8,56
2a	2	175–177°/0,02	1,4710	C ₂₂ H ₅₆ N ₄ Si ₅	Ber. 517,2 Gef. 460	51,09 51,17	10,91 10,78	10,83 11,43
3a	3	220°/0,03	1,4792	C ₂₈ H ₇₂ N ₆ Si ₇	Ber. 689,6 Gef. 659	48,77 48,21	10,52 9,93	12,19 11,82
4a	4	290–293°/0,03	1,4830	C ₃₄ H ₈₈ N ₈ Si ₉	Ber. 861,9 Gef. 875	47,38 46,81	10,29 9,95	13,00 12,55
R = C ₆ H ₅								
1b	1	145–146°/0,03	1,5343	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ Si ₃	Ber. 384,7 Gef. 385	62,43 62,83	8,38 8,20	7,28 7,49
2b	2	217°/0,04 ⁱ⁾	1,5650	C ₂₆ H ₄₈ N ₄ Si ₅	Ber. 557,2 Gef. 556	56,05 56,13	8,68 8,18	10,06 10,36
3b	3	265–272°/0,06	1,5160	C ₃₂ H ₆₄ N ₆ Si ₇	Ber. 729,5 Gef. 691	52,68 52,88	8,84 8,51	11,52 11,20
R = N(C ₂ H ₅) ₂								
1c	1	110–114°/0,02	1,4632	C ₁₆ H ₄₂ N ₄ Si ₃	Ber. 374,8 Gef. 365	51,27 51,38	11,29 11,17	14,95 14,90
2c	2	180°/0,03	1,4748	C ₂₂ H ₅₈ N ₆ Si ₅	Ber. 547,2 Gef. 496	48,29 48,10	10,68 10,56	15,36 15,52
R = m-OC ₆ H ₄ (CH ₃)								
1d	1	172°/0,01	1,5123	C ₂₂ H ₃₆ O ₂ N ₂ Si ₃	Ber. 444,8 Gef. 405	59,40 59,48	8,16 8,18	6,30 6,51
R = OSi(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃								
1e	1	226°/0,02	1,5420	C ₃₄ H ₄₈ O ₂ N ₂ Si ₅	Ber. 657,2 Gef. 673	62,13 62,42	7,36 7,50	4,26 4,25
2e	2	275°/0,02	1,5325	C ₄₀ H ₆₄ O ₂ N ₄ Si ₇	Ber. 829 Gef. 780	57,91 57,93	7,78 7,82	6,75 6,55

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	n	Sdp./Torr	n_D^{20}	Summenformel	Mol.- Gew. ^{b)}	C %	H %	N %
R = OSi(CH ₃) ₃								
1f	1	80°/0,03	1,4295	C ₁₄ H ₄₀ O ₂ N ₂ Si ₅	Ber. 408,9 Gef. 386	41,11 41,48	9,86 9,80	6,85 6,93
2f	2	153°/0,02	1,4505	C ₂₀ H ₅₆ O ₂ N ₄ Si ₇	Ber. 581,3 Gef. 572	41,32 41,40	9,71 9,42	9,64 10,00
3f	3	205–206°/0,02	1,4622	C ₂₈ H ₇₂ O ₂ N ₈ Si ₉	Ber. 753,7 Gef. 715	41,43 41,22	9,63 9,40	11,15 11,53
4f	4	255°/0,01	1,4697	C ₃₂ H ₈₈ O ₂ N ₈ Si ₁₁	Ber. 926,1 Gef. 904	41,49 41,48	9,58 9,37	12,10 12,49
5f	5	280–300°/0,02	—	C ₃₈ H ₁₀₄ O ₂ N ₁₀ Si ₁₃	Ber. 1098,5 Gef. —	41,55 41,63	9,54 9,51	12,75 12,60
Verbindung 7		90°/0,5	1,4612	C ₁₂ H ₃₁ N ₂ ClSi ₃	Ber. 323,1 Gef. 294	44,60 44,87	9,67 9,64	8,67 ^{j)} 8,46
Verbindung 8		129–130°/0,01	—	C ₂₈ H ₃₀ N ₂ Cl ₂ Si ₃	Ber. 549,7 Gef. 561	61,17 60,63	5,50 5,47	5,10 ^{k)} 5,38
Verbindung 9		179–181°/0,1	—	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ Cl ₄ Si ₃	Ber. 466,5 Gef. 429	41,20 41,00	4,32 4,41	6,00 ^{l)} 6,11
Verbindung 10		^{m)}		C ₃₈ H ₃₄ N ₂ Cl ₂ Si ₃	Ber. 673,9 Gef. 652	67,73 67,58	5,09 5,01	4,16 ⁿ⁾ 4,26

^{a)} Ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium ILSE BRETZ (vorm. Dr.-Ing. A. SCHOELLER), Kronach (Ofr., Deutschland). ^{b)} Kryoskopisch in Benzol. ^{c)} Cl: ber. 23,52%, gef. 23,41%. ^{d)} Cl: ber. 14,97%, gef. 14,40%. ^{e)} Cl: ber. 10,97%, gef. 10,71%. ^{f)} Cl: ber. 8,66%, gef. 8,53%. ^{g)} Cl: ber. 7,16%, gef. 7,43%. ^{h)} Cl: ber. 4,22%, gef. 3,99%. ⁱ⁾ Smp. 75–76° (aus Petroläther). ^{j)} Cl: ber. 8,67%, gef. 8,46%. ^{k)} Cl: ber. 12,90%, gef. 12,81%. ^{l)} Cl: ber. 30,41%, gef. 30,00%. ^{m)} Smp. 220° (aus Cyclohexan). ⁿ⁾ Cl: ber. 10,52%, gef. 10,20%.

Die Phenylierung erfolgte zweckmässig durch Zutropfen von **1–3** (gelöst in jeweils 20 ml Toluol) zu einer frisch bereiteten Phenylnatrium-Suspension. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben.

1a: 22,6 g (75 mMol) **1**; 75 ml Butyllithium; Ausbeute 18,6 g (71,9%).

2a: 21,3 g (45 mMol) **2**; 45 ml Butyllithium; Ausbeute 14,6 g (62,2%).

3a: 12,7 g (19,8 mMol) **3**; 39,6 ml Butyllithium; Ausbeute 10,6 g (78,2%).

4a: 22,4 g (23,6 mMol) **4**; 47,2 ml Butyllithium; Ausbeute 9,7 g (45,3%).

7: 45,2 g (150 mMol) **1**; 75 ml Butyllithium; Ausbeute 15,6 g (32,2%). Ausserdem wurden noch 7,9 g **1a** isoliert.

1b: 24,1 g (80 mMol) **1**; 160 mMol Phenylnatrium (aus 18,0 g Chlorbenzol und 7,4 g Natrium in 140 ml Toluol); Ausbeute 24,0 g (78,5%).

2b: 19,0 g (40 mMol) **2**; 80 mMol Phenylnatrium (aus 9,0 g Chlorbenzol und 3,7 g Natrium in 70 ml Toluol); Ausbeute 18,1 g (81,3%). Beim Anreiben mit etwas tiefsiedendem Petroläther kristallisiert die Verbindung.

3b: 11,9 g (18,5 mMol) **3**; 37 mMol Phenylnatrium (aus 4,2 g Chlorbenzol und 1,7 g Natrium in 30 ml Toluol); Ausbeute 5,4 g (40,0%).

Darstellung der diäthylamino-dimethylsilylsubstituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane 1c und 2c: Die Verbindungen **1** bzw. **2** wurden in 100 ml Hexan gelöst und mit der angegebenen Menge

Diäthylamin in 200 ml Hexan 2 Std. gekocht. Danach trennte man das Hydrochlorid ab und fraktionierte den Rückstand nach Entfernung des Lösungsmittels.

1c: 43,0 g (143 mMol) **1**; 44,0 g (600 mMol) Diäthylamin; Ausbeute 40,5 g (75,5%).

2c: 34,1 g (72 mMol) **2**; 21,0 g (287 mMol) Diäthylamin; Ausbeute 25,6 g (65%).

Darstellung der phenoxy- bzw. siloxy-substituierten Verbindungen 1d sowie 1e und 2e: Die Verbindungen **1c** bzw. **2c** wurden mit der berechneten Menge des entsprechenden Phenols oder Silanols in Octan gekocht. Das dabei entstehende Diäthylamin wird im N_2 -Strom über eine auf 65° gehaltene Destillationsbrücke in eine Vorlage mit 1N HCl destilliert und dort titriert. Die einzelnen Verbindungen wurden destilliert.

1d: 18,7 g (50 mMol) **1c**; 10,8 g (100 mMol) *m*-Kresol; 20 ml Octan. Ausbeute 21,0 g (94%).

1e: 18,7 g (50 mMol) **1c**; 21,4 g (100 mMol) Diphenylmethylsilanol; 50 ml Octan; Ausbeute 27,4 g (83,5%).

2e: 27,3 g (50 mMol) **2c**; 21,4 g (100 mMol) Diphenylmethylsilanol; 100 ml Octan; Ausbeute 31,4 g (75,8%).

Darstellung der trimethylsiloxy-substituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane 1f–5f: Die Verbindungen **1–3** sowie ein Gemisch aus **4** und **5**, in jeweils 40 ml Benzol gelöst, wurden 1 Std. mit einer benzolischen Lösung (40 ml Benzol) der angegebenen Menge Natriumtrimethylsilanolat gekocht. Nach Abtrennung des NaCl sowie des Lösungsmittels wurde der Rückstand fraktioniert.

1f: 22,6 g (75 mMol) **1**; 16,8 g (150 mMol) Natriumtrimethylsilanolat; Ausbeute 19,3 g (63%).

2f: 19,9 g (42 mMol) **2**; 9,4 g (84 mMol) Natriumtrimethylsilanolat; Ausbeute 19,3 g (78%).

3f: 16,8 g (26 mMol) **3**; 5,8 g (52 mMol) Natriumtrimethylsilanolat; Ausbeute 14,1 g (72%).

4f und 5f: 46,3 g eines Gemisches aus **4** und **5** (enthält 129,3 mMol Chlor); 14,5 g (129,3 mMol) Natriumtrimethylsilanolat; Ausbeute 21,3 g **4f** und 10,8 g **5f**.

Umsilylierungen an 1: Die Reaktionen wurden in einem mit Thermometer und Rückflusskühler versehenen kleinen 3-Halskolben ausgeführt. Man bringt die Reaktionspartner mehr oder weniger schnell auf die angegebene Temperatur und destilliert das sich bildende Dimethyldichlorsilan im Stickstoffstrom über den auf 70° gehaltenen Rückflusskühler und eine kleine aufgesetzte Destillationsbrücke in eine mit Eis gekühlte graduierte Vorlage. Der Reaktionsverlauf lässt sich bequem an der Menge des Destillats verfolgen.

1b: 22,6 g (75 mMol) **1** und 25,6 g (150 mMol) Phenyl dimethylchlorsilan wurden im Verlauf von 18 Std. auf 230° erhitzt. Dabei destillierten 15,5 ml Dimethyldichlorsilan über (86,1% nach Reaktions-Gl. d). Die Destillation des Rückstandes lieferte 18,1 g (62,7%) **1b** und 4,3 g **2b**.

1b, 2b und 3b: Eine Mischung von 22,6 g (75 mMol) **1** und 12,8 g (75 mMol) Phenyl dimethylchlorsilan wurden 10 Std. auf 240° gehalten. Die Reaktion wurde bei 13,57 ml gebildetem Dimethyldichlorsilan abgebrochen. Es wurden erhalten: 7,1 g **1b**, 8,2 g **2b** und 4,2 g **3b**.

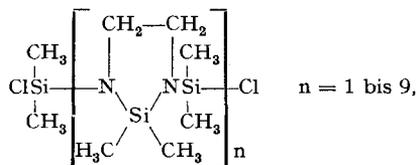
Verbindung 8: 22,6 g (75 mMol) **1** und 37,9 g (150 mMol) Diphenyldichlorsilan wurden zusammen erhitzt. Bei 160° beginnt die Abspaltung von Dimethyldichlorsilan. Innerhalb 30 Min. wurde die Temperatur auf 360° erhöht. 17,5 ml (95,6% nach Reaktions-Gl. e) Dimethyldichlorsilan wurden erhalten. Nach dem Abkühlen wurde das hochviskose Reaktionsgut mit Hexan durchgerührt, die Lösung von geringen Mengen (4,1 g) der als Nebenprodukt auftretenden Verbindung **10** abfiltriert und das Filtrat nach Entfernung des Lösungsmittels destilliert. Ausbeute: 36,3 g (88%).

Verbindung 9: 22,6 g (75 mMol) **1** und 31,7 g (150 mMol) Phenyltrichlorsilan brachte man innert 15 Min. auf 240°. Die stürmische Reaktion begann bereits bei 120°. Es wurden 18 ml (100% nach Reaktions-Gl. e) Dimethyldichlorsilan abgespalten. Ausbeute an **9** nach der Destillation 31,3 g (89,5%).

Verbindung 10: Aus 100,8 g (335 mMol) **1** und 254 g (1 Mol) Diphenyldichlorsilan wurden beim Erhitzen auf 360–400° 115,2 ml (95% nach Reaktions-Gl. f) Dimethyldichlorsilan gebildet. Nach dem Erkalten wurde der Kristallbrei mit Hexan versetzt und einige Zeit kräftig durchgerührt. Die abfiltrierten Kristalle lieferten aus Cyclohexan oder Benzol 186 g (82,5%) **10**.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus Dimethyldichlorsilan und Äthylendiamin werden endständig-chlorfunktionelle Oligo-[1,3-diaza-2-sila-cyclopentane] dargestellt,



in denen sich das Halogen durch Butyl-, Phenyl-, Diäthylamino- oder Triorgano-siloxy-Reste ersetzen lässt.

MONSANTO RESEARCH SA
Binzstrasse 39, 8045 Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] IX. Mitt.: W. FINK, *Helv.*, **49**, 1408 (1966).
- [2] VIII. Mitt.: W. FINK, *Chem. Ber.*, **99**, 2267 (1966).
- [3] F. A. HENGLEIN & K. LIENHARD, *Makromolekulare Chem.* **32**, 218 (1959).
- [4] D. KUMMER & E. G. ROCHOW, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 21 (1963); L. W. BREED, R. L. ELLIOTT & A. F. FERRIS, *J. Polymer Sci.* **2**, 45 (1964); W. FINK, VIII. Mitt. [2].
- [5] E. G. ROCHOW & R. N. MINNÉ, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5625, 5628 (1960).
- [6] D. KUMMER & E. G. ROCHOW, *Inorg. Chemistry* **4**, 1450 (1965).
- [7] W. FINK, *Helv.* **45**, 1081 (1962).
- [8] W. H. DAUDT & J. F. HYDE, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 386 (1952).
- [9] L. BIRKOFER, A. RITTER & H. DICKOPP, *Chem. Ber.* **96**, 1473 (1963).
- [10] W. S. TATLOCK & E. G. ROCHOW, *J. org. Chemistry* **77**, 1555 (1952).
- [11] M. SCHLOSSER, *Angew. Chem.* **76**, 258 (1964).

117. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, XI [1] Polymere 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane

von **Walter Fink**

(26. VIII. 66)

Über monomere und oligomere 1,3-Disilyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentane wurde bereits berichtet [1] [2]. Bei der allgemein guten thermischen Stabilität dieser Verbindungen¹⁾ lag es nahe, lineare und thermisch beständige Polymere, die den 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentanring als Struktureinheit enthalten, aufzubauen. Ein erster Hinweis auf Polymere mit Silylaminfünfringstruktur findet sich bei HENGLEIN & LIENHARD [3]. 1,3-Dimethylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2-dimethyl-2-sila-cyclopentan (**2a**) kondensiert sich bei 150°C unter Austritt von Dimethyldichlorsilan. Im Aufbau sollte

¹⁾ Eine zusammenfassende Darstellung thermischer Stabilitäten 1,3-alkyl-, -aryl- und -silyl-substituierter Cyclodisilazane, sowie 1,3-silylierter 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentane und -cyclohexane wird demnächst (voraussichtlich in der XVII. Mitteilung dieser Reihe; in Vorbereitung) gegeben werden.