

2,8,9-TRIOXA-5-AZA-1-SILA-BICYCLO[3.3.3]UNDECAN-3-ONE, EIN NEUER TYP VON SILATRANEN; DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

E. POPOWSKI, M. MICHALIK und H. KELLING

Sektion Chemie der Universität Rostock, 25 Rostock (D.D.R.)

(Eingegangen den 28. Oktober 1974)

Summary

A new type of silatranes (2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabicyclo[3.3.3]undecan-3-ones) has been prepared by reaction of organotrimethoxysilanes with *N*-bis(2-hydroxyethyl)aminoacetic acid.

The solvolytic stability compared with that of simple acyloxysilanes, the extremely decreased basicity of nitrogen and the NMR spectra prove the pentacoordination of silicon in these compounds. Basicity and NMR data are substituent-dependent.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Organo-trimethoxysilanen mit *N*-Bis-(2-hydroxyäthyl)-aminoessigsäure wurde ein neuer Typ von Silatranen erhalten, nämlich 2,8,9-Trioxa-5-aza-1-sila-bicyclo[3.3.3]undecan-3-one.

Die Solvolysstabilität im Vergleich zu einfachen Acyloxysilanen, die extrem erniedrigte Basizität des Stickstoffs sowie die NMR-Spektren beweisen die Fünffachkoordination des Siliciums in diesen Verbindungen. Basizität und NMR-Daten zeigen eine Substituentenabhängigkeit.

Einführung

Die Reaktion verschiedener Siliciumverbindungen, die drei reaktive Si—O-Bindungen besitzen, mit Triäthanolamin ergibt monomere Produkte mit penta-koordiniertem Silicium [1,2] (Fig. 1, Typ I), für die Voronkov die Bezeichnung Silatrane einführte. Auch von einigen anderen Elementen sind derartige Atrane bekannt [2].

Charakteristisch für die Silatrane ist die koordinative Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Silicium [1,2,3]. Verbindungen mit ähnlicher Struktur konnte Frye [4] bei der Umsetzung von Organo-triacetoxysilanen mit 2;2',2''-Nitrilotriphenol erhalten.

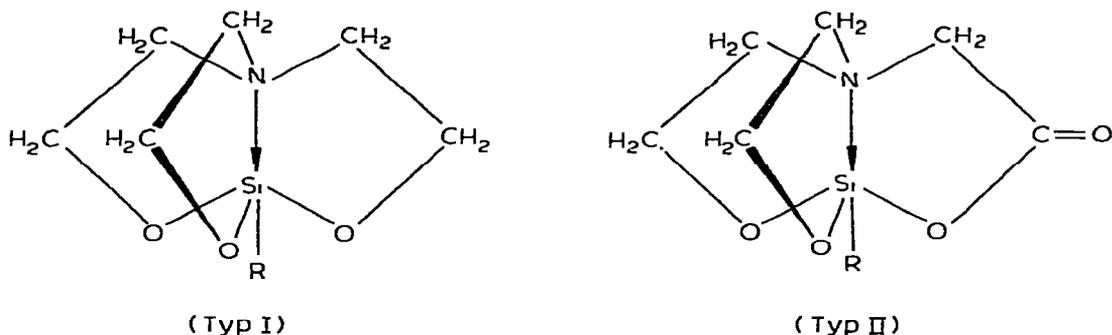


Fig. 1. Struktur der Silatrane.

Silatrane, die sich von der Nitrilotriessigsäure herleiten, sind bisher nicht bekannt. Darstellungsversuche führten zu polymeren Produkten [5]. Von anderen Elementen dagegen wurden entsprechende Atrane beschrieben [6,7,8].

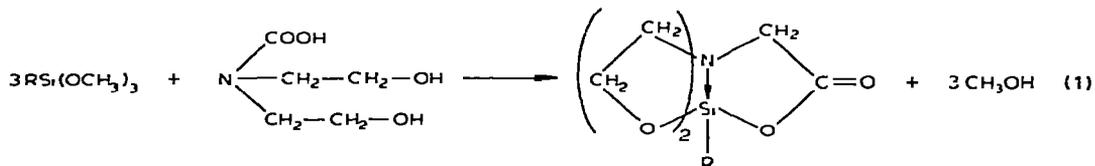
In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob die Darstellung von Silatrane mit einer Carboxylgruppe im Molekül (Fig.1, Typ II) möglich ist und wie sich derartige Verbindungen von den Silatrane des Typs I unterscheiden.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Stabilität

Durch die Umsetzung von Trimethoxysilanen mit *N*-Bis-(2-hydroxyäthyl)-aminoessigsäure in wasserfreien Gemischen von Dimethylformamid (DMF)/Benzol (3/1) bzw. Dimethylsulfoxid (DMSO)/Benzol (3/1) wurden kristalline Verbindungen [9] erhalten, die als Silatrane vom Typ II (2,8,9-Trioxa-5-aza-1-silabicyclo[3.3.3]undecan-3-one) identifiziert wurden.

Der Fortgang der Reaktion gemäss Gl. 1 lässt sich gut am Verbrauch der im genannten Lösungsmittelgemisch schwerlöslichen Säure verfolgen. Für die Iso-



lierung der Silatrane ist das Gemisch DMF/Benzol besser geeignet als DMSO/Benzol.

In Übereinstimmung mit Ergebnissen von Frye [10] konnte beobachtet werden, dass elektronenziehende Substituenten am Silicium die Umsetzung begünstigen. Bei gleicher Temperatur reagieren die alkylsubstituierten Trimethoxysilane wesentlich langsamer als die arylsubstituierten. Am schnellsten reagieren *m*-Trifluormethylphenyl- und *m*-Chlorphenyl-trimethoxysilan.

Die dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie wurden charakterisiert durch Elementaranalyse, osmometrische bzw. massenspektrometrische Molmassebestimmung, IR- und NMR-Spektren.

Die Reaktion sowohl der Hydroxylgruppen als auch der Carbonsäuregruppierung der Aminoessigsäure konnte durch das Verschwinden der OH-Banden sowie durch das Auftreten der Ester—CO-Bande ($1740\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen werden.

Die Verbindungen sind im Gegensatz zu anderen Acyloxysilanen relativ stabil. An der Luft wird kaum Hydrolyse beobachtet. In wasserfreier Essigsäure wurde während der unten beschriebenen potentiometrischen Untersuchungen keine Abspaltung des Säureteils festgestellt. Nach 9-stündigem Erhitzen eines Gemisches von 0.006 Mol *m*-Trifluormethylphenyl-silatran (Typ II) und 0.15 Mol Methanol in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran konnten 80% des Silatrans rein wiedergewonnen werden. Auch bei Zugabe von 2×10^{-4} Mol H_2SO_4 zu diesem Gemisch wurde das gleiche Ergebnis erhalten.

TABELLE I
DARGESTELLTE SILATRANE VOM TYP II

R	Schm. p. (°C)	Analysen gef. (ber.) (%)			
		C	H	N	Si
CH ₃	197-202 ^a	41.42 (41.36)	6.65 (6.45)	7.18 (6.89)	13.78 (13.82)
C ₂ H ₅	130-132	44.31 (44.22)	6.95 (6.96)	6.24 (6.45)	13.05 (12.92)
n-C ₄ H ₉	135-136.5	49.10 (48.95)	7.76 (7.81)	5.78 (5.71)	11.56 (11.45)
C ₆ H ₅ —CH ₂	213-215	56.24 (55.89)	6.20 (6.13)	5.08 (5.01)	10.21 (10.05)
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ —CH ₂	152-154	50.02 (49.75)	5.43 (5.14)	4.59 (4.46)	8.80 (8.95)
<i>m</i> -CF ₃ —C ₆ H ₄	135-137	47.15 (46.84)	4.36 (4.23)	4.52 (4.20)	8.43 (8.43)
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	165-167	48.24 (48.08)	4.45 (4.71)	4.71 (4.67)	9.48 (9.37)
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	202-203	48.45 (48.08)	4.92 (4.71)	4.70 (4.67)	9.33 (9.37)
<i>p</i> -FC ₆ H ₄	185-186	50.94 (50.87)	5.35 (4.98)	4.97 (4.94)	9.72 (9.91)
C ₆ H ₅	137-138	54.52 (54.32)	5.75 (5.70)	5.80 (5.28)	10.54 (10.59)
CH ₂ =CH	121 ^b	44.42 (44.63)	5.93 (6.09)	6.42 (6.51)	13.08 (13.05)
<i>m</i> -CH ₃ —C ₆ H ₄	171-172	56.24 (55.89)	6.21 (6.13)	5.25 (5.01)	9.82 (10.05)
n-C ₃ H ₇	85	47.40 (46.73)	7.72 (7.41)	6.31 (6.06)	11.95 (12.14)
n-C ₃ H ₇ (Typ I)	84	49.92 (49.73)	9.05 (8.81)	6.32 (6.44)	12.85 (12.92)

^a Zersetzung ab 180°C. ^b Zersetzung.

In Gemischen von 0.0015 Mol *m*-Trifluormethylphenyl-silatran (II) bzw. *n*-Butyl-silatran (II) und 0.056 Mol Wasser in 30 ml Tetrahydrofuran hatten sich bei Raumtemperatur nach 7 Std. 49.5% bzw. 58.6% der bei völliger Hydrolyse zu erwartenden *N*-Bis(2-hydroxyäthyl)aminoessigsäure gebildet.

Die relative Solvolysestabilität der Verbindungen ist eine Bestätigung dafür, dass auch hier wie bei den Silatranen (Typ I) eine höhere Koordination des Siliciums über eine Si-N-Wechselwirkung vorliegt. Dadurch wird der nucleophile Angriff des Solvolyseagens erschwert, der ebenfalls über einen höherkoordinierten Zwischenzustand erfolgen dürfte.

Basizität

Über das Vorliegen einer Si-N-Wechselwirkung sollte insbesondere die Untersuchung der Basizität des Stickstoffs Aufschluss geben. Frye et al. [1,10] stellten fest, dass Silatrane vom Typ I mit Perchlorsäure in absoluter Essigsäure nicht mehr unmittelbar titriert werden können. Auch Untersuchungen über das Verhalten von Silatranen (I) gegenüber Lewissäuren [11] zeigen, dass der Stickstoff nicht mehr als Elektronendonator fungiert.

Um sehr geringe Basizitäten [12,13] zu erfassen, wurde die potentiometrische Titration der dargestellten Verbindungen mit Perchlorsäure in absoluter Essigsäure gewählt. Als Vergleichssubstanz wurde das *n*-Propyl-silatran (I) in die Untersuchungen einbezogen.

In Fig. 2 sind die Titrationskurven der untersuchten Substanzen dargestellt. Daraus wurden die Halbneutralisationspotentiale (HNP) ermittelt. In Tabelle 2

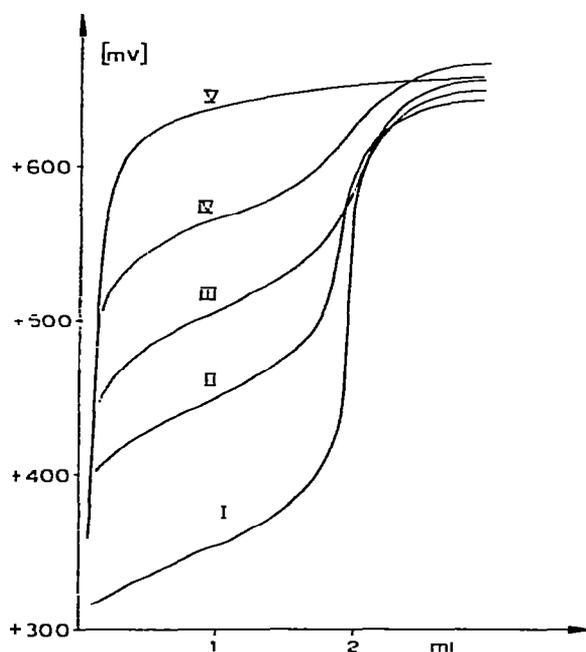


Fig. 2. Potentiometrische Titrationskurven. I, *N*-Bis(2-hydroxyäthyl)aminoessigsäure; II, *n*-Propyl-silatran (Typ I); III, *n*-Butyl-silatran (Typ II); IV, Phenyl-silatran (Typ II); V, *m*-Trifluormethylphenyl-silatran (Typ II).

TABELLE 2

DIE KORRIGIERTEN HALBNEUTRALISATIONSPOTENTIALE DER SUBSTITUIERTEN SILATRANE (ABWEICHUNG ± 10 mV)

Typ	R	HNP _{korrt.} (mV)
II	<i>p</i> -CF ₃ -C ₆ H ₅	^a
II	C ₆ H ₅	602
II	<i>n</i> -C ₄ H ₉	557
I	<i>n</i> -C ₃ H ₇	518
	(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ COOH	400

^a Nicht messbar.

sind die aus diesen Werten bestimmten korrigierten HNP aufgeführt in der Reihenfolge zunehmender Basizität.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei den untersuchten Verbindungen mit Ausnahme des *m*-Trifluormethylphenyl-silatrans (II) noch eine sehr geringe Basizität sowie Abstufungen derselben messbar sind.

Die freie *N*-Bis(2-hydroxyäthyl)aminoessigsäure ist basischer als die daraus hergestellten Silatrane. Dies bestätigt eine Si-N-Koordination, denn anderenfalls wäre der Stickstoff im Aminosäureester basischer als in der freien Säure. Nach Zugabe von Wasser zum Titrationsgemisch Silatran (II)/Essigsäure erhält man die Titrationskurve der durch Hydrolyse entstandenen freien Aminosäure.

Ein Vergleich der HNP des *n*-Propyl-silatrans (I) und des *n*-Butyl-silatrans (II) zeigt, dass der Ersatz einer O-CH₂- durch eine O-CO-Gruppe die Basizität erniedrigt.

Mit zunehmender elektronenziehender Kraft des Substituenten R am Silicium ist weiterhin eine deutliche Erniedrigung der Basizität feststellbar, wie besonders der Extremfall des *m*-Trifluormethylphenyl-silatrans (II) zeigt. Auch dies ist ein Beweis für die Si-N-Wechselwirkung. Das Elektronenpaar des Stickstoffs wird mit zunehmender Elektronegativität der Si-Substituenten stärker vom Silicium beansprucht.

NMR-Spektren

Die Silatrane vom Typ I sowie andere Metallatrane wurden von verschiedenen Autoren NMR-spektroskopisch untersucht [2,3]. Sie besitzen einfache Protonenresonanzspektren vom Typ A₂X₂ für die O-CH₂- und die N-CH₂-Gruppen.

Aus der Lage der Signale und der Änderung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit vom Substituenten R am Silicium kann man auf das Vorliegen einer Si-N-Wechselwirkung schliessen.

Es soll untersucht werden, inwieweit sich diese Ergebnisse auf die Silatrane vom Typ II übertragen lassen.

Die ¹H-NMR-Spektren der Silatrane (II) zeigen neben den Signalen für den Substituenten R am Silicium ein Singulett für die CO-CH₂-, ein Triplett für die O-CH₂- und ein Multipllett für die N-CH₂-Protonen (Fig. 3). Das gegenüber den Silatranen (I) veränderte Spektrum ist folgendermassen zu interpretieren:

Die C=O-Gruppe bewirkt eine Nichtäquivalenz sowohl der N-CH₂- als auch theoretisch der O-CH₂-Protonen und damit die Möglichkeit zur geminalen

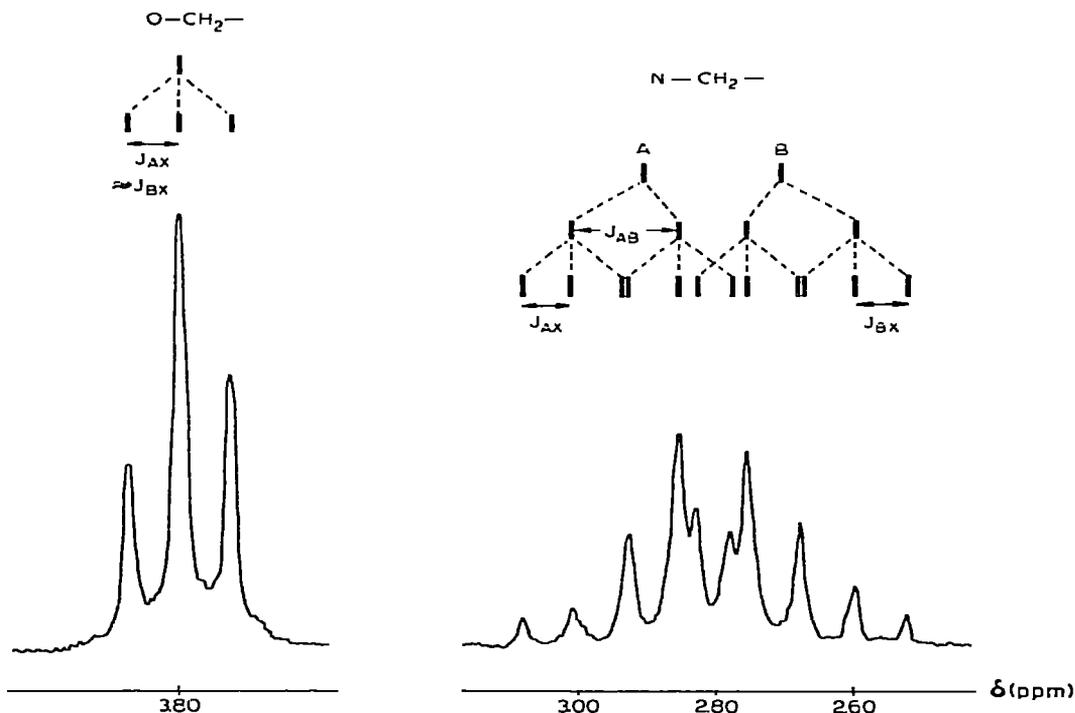


Fig. 3. Kopplung der $N-CH_2$ - und der $O-CH_2$ -Protonen am Beispiel des Phenyl-silatrans (Typ II).

Kopplung. Da die $N-CH_2$ -Protonen der $C=O$ -Gruppe räumlich näher sind, ist dieser Einfluss hier ausgeprägter und eine geminale Kopplung gut messbar. Die Nichtäquivalenz der $O-CH_2$ -Protonen ist dagegen so gering, dass eine entsprechende Kopplungsaufspaltung unter den vorliegenden Messbedingungen nicht erfasst werden konnte. Das theoretisch zu erwartende $ABXY$ -Spektrum vereinfacht sich dadurch zu einem ABX_2 -Typ. Der den $N-CH_2$ -Protonen zuzuordnende AB -Teil müsste demnach aus 12 Linien bestehen. Im Spektrum sind nur 10 Signale auflösbar (Fig. 3). Der durch die $O-CH_2$ -Protonen verursachte X -Teil erhält seine Tripletstruktur offenbar durch nahezu gleiche Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} .

Die Interpretation des AB -Teils konnte durch ein Doppelresonanzexperiment (Einstrahlung der $O-CH_2$ -Resonanzfrequenz) bestätigt werden.

Als Kopplungskonstanten ergaben sich J_{AB} 12.5 Hz und $J_{AX} \approx J_{BX}$ 6.0 Hz, unabhängig von der Art des Substituenten R am Silicium im Rahmen der Messgenauigkeit.

Im Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen der Protonensignale der untersuchten Silatrane aufgeführt. Im Vergleich zum n -Propyl-silatran (I) erscheinen die $O-CH_2$ - und $N-CH_2$ -Signale der Silatrane (II) generell bei tieferem Feld, was auf den induktiven Einfluss und die magnetische Anisotropie der $C=O$ -Gruppe zurückzuführen ist.

Bei unterschiedlichen aliphatischen Substituenten ergeben sich kaum Veränderungen der δ -Werte, während bei unterschiedlich substituierten Arylverbin-

TABELLE 3

DIE CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN DER SILATRANE, GEMESSEN IN DMSO- d_6 (BEZOGEN AUF HMDS)

Typ	R	$\delta(\text{CO}-\text{CH}_2)$ (ppm)	$\delta(\text{O}-\text{CH}_2)$ (ppm)	$\delta(\text{N}-\text{CH}_2)$ (ppm)		R $\delta(\text{Si}-\text{CH}_2)$ oder $\delta(\text{Si}-\text{CH}_3)$ (ppm)
				A	B	
II	CH_3	3.59	3.65	2.99	2.77	-0.30
II	C_2H_5	3.58	3.65	2.96	2.74	0.23
II	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	3.58	3.65	2.96	2.74	
		3.35 ^a	3.69 ^a	2.86 ^a	2.68 ^a	
II	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	3.60	3.65	2.98	2.78	1.75
II	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$	3.60	3.65	2.98	2.78	1.75
II	C_6H_5	3.68	3.73	3.05	2.85	
		3.41 ^a	3.80 ^a	2.91 ^a	2.71 ^a	
II	$m\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	3.69	3.75	3.05	2.85	
II	$m\text{-ClC}_6\text{H}_4$	3.71	3.75	3.08	2.90	
II	$p\text{-FC}_6\text{H}_4$	3.73	3.78	3.10	2.90	
II	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	3.75	3.80	3.12	2.92	
II	$m\text{-CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	3.78	3.82	3.14	2.96	
		3.49 ^a	3.88 ^a	3.03 ^a	2.83 ^a	
I	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		3.54		2.68	
			3.65 ^a		2.65 ^a	

^a Gemessen in CDCl_3

dungen ein Substituenteneinfluss erkennbar ist. Obwohl eine Überlagerung der elektronischen Substituenteneffekte durch die magnetische Anisotropie der Arylgruppen zu erwarten ist, zeigen die aufgeführten Werte eine Verschiebung zu tieferem Feld mit zunehmendem elektronenziehenden Charakter der Substituenten. Eine Ausnahme bildet dabei die *m*-Chlorphenyl-Verbindung.

Dieser Substituenteneinfluss wirkt in nahezu gleicher Weise auf die chemische Verschiebung der $\text{O}-\text{CH}_2$ - und der $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonensignale, was wie bei den Silatrane (I) [2,3] als eine Bestätigung für die $\text{Si}-\text{N}$ -Koordination zu werten ist. Bei fehlender $\text{Si}-\text{N}$ -Wechselwirkung müsste der Substituenteneinfluss auf die $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonen wesentlich schwächer sein.

Ein weiterer Beweis für die $\text{Si}-\text{N}$ -Koordination ist die relativ hohe diamagnetische Verschiebung der Signale direkt am Silicium gebundener $\text{C}-\text{H}$ -Gruppen der Substituenten R. Das CH_3 -Signal des Methyl-silatrane (II) ($\delta = -0.30$ ppm) erscheint bei höherem Feld als das des HMDS. Trotz der drei elektronegativen Substituenten am Silicium wird hier durch die $\text{Si}-\text{N}$ -Wechselwirkung die Abschirmung vergrößert.

Experimentelles

Die Trimethoxysilane wurden nach den üblichen Methoden durch Umsetzung der entsprechenden Trichlorsilane mit Methanol in Gegenwart eines tertiären Amins dargestellt.

Die Darstellung der *N*-Bis(2-hydroxyäthyl)aminoessigsäure erfolgte nach einer Vorschrift von Khromov [15] aus Diäthanolamin und Monochloressigsäure. (Schm. p. 184-186°C)

Die Silatrane Typ II wurden folgendermassen synthetisiert: Ein Gemisch von 0.06 Mol des jeweiligen Trimethoxy-silans und 0.06 Mol *N*-Bis(2-hydroxy-äthyl)aminoessigsäure in 120 ml DMF bzw. DMSO und 40 ml Benzol wurde am Rückfluss erhitzt, bis nach 7-16 Std. in Abhängigkeit vom eingesetzten Trimethoxysilan die schwerlösliche Säure nahezu verbraucht war. Nach dem Abfiltrieren des beim Abkühlen noch auskristallisierenden Restes an unumgesetzter Säure wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde durch Umkristallisieren aus Benzol/*n*-Heptan das kristalline Silatran in Ausbeuten von 30-75% erhalten.

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

Die potentiometrische Titration erfolgte in einer geschlossenen Apparatur unter Schutzgas mit einer Glaselektrode GC-50 (Forschungsinstitut Meinsberg) und einer wässrigen Kalomelektrode unter Verwendung eines Röhrenvoltmeters MV 11S (Claman und Grahnert). 2×10^{-4} Mol der jeweiligen Substanz wurden in 35 ml wasserfreier Essigsäure gelöst und mit einer 0.1 N HClO₄-Lösung in Essigsäure titriert. Die genaue Konzentration des Titranten wurde durch Titration von Diphenylguanidin bestimmt. Der Blindverbrauch des Lösungsmittels betrug 0.005 ml.

Die Bestimmung der HNP_{korrt} erfolgte analog einer Methode von Baney und Atkari [14]. Die Differenz zwischen einem willkürlich festgelegten Potential von 700 mV und dem Potential, das sich bei Zugabe eines HClO₄-Überschusses einstellt, wurde zu dem HNP addiert, das aus der Titrationskurve ermittelt wurde.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden von 5-10 prozentigen Lösungen der Silatrane in CDCl₃ bzw. DMSO mit einem Spektrometer TESLA BS 487C (80 MHz) aufgenommen.

Literatur

- 1 C.L. Frye, G.E. Vogel und J.A. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 996.
- 2 M.G. Voronkov, G.I. Zelchan, A. Lapsina und V.A. Pestunovich, Z. Chem., 8 (1968) 214.
- 3 M.G. Voronkov, Pure Appl. Chem., 13 (1966) 35.
- 4 C.L. Frye, G.A. Vincent und G.L. Hauschüdt, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 2727.
- 5 E. Popowski, unveröffentlicht.
- 6 M.G. Voronkov, V.A. Pestunovich, S.V. Mikhailova und Yu.Yu. Popelis, Zh. Geterosikl. Soedin., (1973) 312.
- 7 M.G. Voronkov, S.V. Mikhailova, A.L. Ritevskaia und Ya.A. Eidns, Zh. Geterosikl. Soedin., (1972) 753.
- 8 M.G. Voronkov, S.V. Mikhailova, Zh. Geterosikl. Soedin., (1969) 795.
- 9 E. Popowski, DDR Patent 106389, 1974.
- 10 C.L. Frye, G.A. Vincent und W.A. Finzel, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 6805.
- 11 V.A. Chetverikova, V.A. Kogan, G.I. Zelchan, O.A. Ospov und M.G. Voronkov, Zh. Obshch. Khim., 40 (1970) 1282.
- 12 St. Veibel und L.B. Kuznetzowa, Anal. Chim. Acta, 65 (1973) 163.
- 13 J. Kucharsky und L. Safarik, Titrations in non-aqueous Solvents, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York, 1965.
- 14 R.H. Baney und F.S. Atkan, J. Organometal. Chem., 9 (1967) 183.
- 15 N.V. Khromov und A.R. Rezinov, Zh. Obshch. Khim., 23 (1953) 598.