

Journal of Organometallic Chemistry, 144 (1978) 381–388
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CYCLOADDITIONSREAKTIONEN DER AMINOFUORSILANE

UWE KLINGEBIEL, DIETER BENTMANN und ANTON MELLER *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4,
D-3400 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Oktober 1977)

Summary

Aminofluorsilanes are obtained by the reaction of fluorosilanes with the lithium salts of the corresponding amines. The reaction of aminofluorosilanes with butyllithium in a (2+2)cyclo addition reaction leads to the formation of fourmembered silicon-nitrogen ring compounds. The mechanism of the reaction is discussed, the mass, ^1H and ^{19}F NMR spectra of the compounds are reported.

Zusammenfassung

Aminofluorsilane werden in der Reaktion von Fluorsilanen mit den Lithiumsalzen der entsprechenden Amine erhalten. Die Reaktion von Aminofluorsilanen mit Butyllithium führt in einer (2+2)Cycloadditionsreaktion zur Bildung von viergliedrigen Silicium-Stickstoff-Ringverbindungen. Der Reaktionsmechanismus wird kurz diskutiert, die Massen-, ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

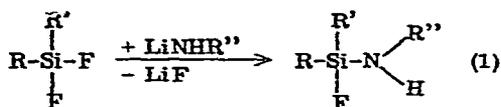
Einleitung

Aminofluorsilane sind in der Reaktion von Fluorsilanen mit metallierten Aminen leicht zugänglich [1]. Die Stabilität dieser Verbindungsklasse steigt mit dem sterischen Aufbau der Liganden. Das Reaktionsverhalten der Aminofluorsilane gegenüber metallorganischen Verbindungen, hier Butyllithium, wird außer vom sterischen

Aufbau der Substituenten von deren mesomerie-stabilisierender Wirkung beeinflußt [2]. Während sterisch wenig anspruchsvolle Aminofluorsilane mit Butyllithium primär unter Substitution und Lithiumfluorid-Abspaltung reagieren, verschiebt sich der Reaktionsverlauf mit steigender Substituentengröße zur Dimerisation unter gleichzeitiger Butanentwicklung. Wird die Dimerisation durch den sterischen Aufbau der Substituenten verhindert, so treten Lithio-aminofluorsilane als Reaktionsprodukt [3] auf. Lithio-aminofluorsilane können ebenfalls durch elektronendrückende Liganden, wie p-Toluid-, p-Dimethylanilid- oder 2.4.6-Mesitylgruppierungen stabilisiert werden [2].

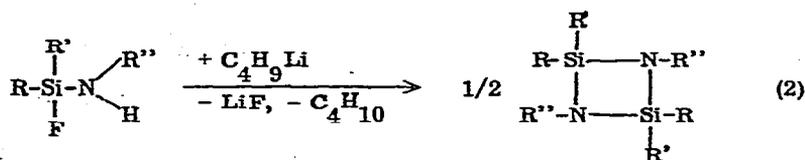
Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von Organofluorsilanen mit lithiierten Aminen führt gemäß Gl. 1 zu farblosen bis rötlichen (IV, V) Verbindungen, die im Vakuum unzersetzt destillieren.



(I - V)

Die Aminofluorsilane I - V reagieren mit Butyllithium unter LiF- und Butanabspaltung zu den viereckigen Si-N-Heterocyclen VI - X, Gl. 2.

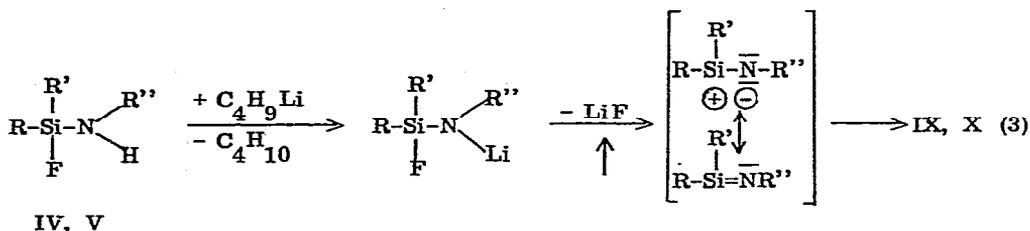


(I - V)

(VI - X)

	R	R'	R''
I, VI	CH ₃	C ₆ H ₅	iso C ₃ H ₇
II, VII	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	iso C ₃ H ₇
III, VIII	CH ₃	sec C ₄ H ₉	C(CH ₃) ₃
IV, IX	CH ₃	CH ₃	2.4.6-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃
V, X	CH ₃	C ₆ H ₅	2.4.6-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃

Als Reaktionsverlauf muß die intermediäre Bildung eines Silicium-Ylids mit Silicium der Koordinationszahl 3 angenommen werden, da die Verbindungen IV und V noch bei Raumtemperatur stabile Lithio-aminofluorsilane [4] bilden, die erst beim Erhitzen unter Lithiumfluorid-Abspaltung dimerisieren, Gl. 3.



Spektroskopische Untersuchungen

Die Charakterisierung der Verbindungen I - X erfolgte durch Elementaranalysen (Tabelle 1) sowie Aufnahme der ^1H -, ^{19}F -NMR- und Massenspektren. Die Molmassenbestimmung erfolgte massenspektroskopisch. Die Massenspektren werden jeweils bis zum Basispeak angegeben. Die Tabelle 2 zeigt die den NMR-Spektren zu entnehmender Parameter $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$ sowie $J(\text{HF})$. Von IV wurde zusätzlich das ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgenommen. Bei den cyclischen Verbindungen VI und VII zeigte sich in den ^1H -NMR-Spektren das Vorliegen von cis/trans Isomeren. Die unterschiedliche chemische Verschiebung der iso-Propylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum von VII ist durch eine sterische Fixierung der C-N-Bindung zu erklären. Die sec-Butylgruppen in III und VIII treten in Nachbarschaft des elektropositiven Silicium als überlagerte Multipletts auf. In den IR-Spektren von I - V wird die charakteristische NH-Absorption bei 3390 cm^{-1} beobachtet.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Für die Massenspektren stand ein MAT CH5 Gerät, für die ^1H - und ^{19}F -NMR-Messungen ein hochauflösendes Bruker 60 E Kernresonanzgerät zur Verfügung.

TABELLE 1. ANALYTISCHE DATEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER VERBINDUNGEN I - X

Verbindung	Bruttoformel	Mol. Gew.	Analyt. Daten gef. (ber.) (%)		
			C	H	N
I	$C_{10}H_{16}FNSi$	197.3	60.83 (60.87)	8.10 (8.17)	7.02 (7.10)
II	$C_{15}H_{18}FNSi$	259.4	69.48 (69.45)	7.07 (6.99)	5.60 (5.40)
III	$C_9H_{22}FNSi$	191.4	56.41 (56.49)	11.32 (11.59)	7.28 (7.32)
IV	$C_{11}H_{18}FNSi$	211.4	62.47 (62.51)	8.55 (8.58)	6.49 (6.63)
V	$C_{16}H_{20}FNSi$	273.4	70.17 (70.28)	7.32 (7.37)	5.08 (5.12)
VI	$C_{20}H_{30}N_2Si_2$	354.6	67.65 (67.74)	8.30 (8.53)	7.64 (7.90)
VII	$C_{30}H_{34}N_2Si_2$	478.8	75.19 (75.26)	7.15 (7.16)	5.83 (5.85)
VIII	$C_{18}H_{42}N_2Si_2$	342.7	62.82 (63.08)	11.97 (12.35)	8.09 (8.17)
IX	$C_{22}H_{34}N_2Si_2$	382.7	69.12 (69.05)	8.73 (8.96)	7.29 (7.32)
X	$C_{32}H_{38}N_2Si_2$	506.8	75.81 (75.83)	7.49 (7.56)	5.49 (5.53)

Aminofluorsilane I - V

Zu 0.1 Mol der entsprechenden Fluorsilane in ca. 100 ml Petroläther wird unter Rühren die äquimolare Menge der lithiierten Amine als Aufschlämmung in ca. 200 ml PÄ getropft (exotherme Reaktion). Nach beendeter Zugabe wird 2 Std.

zum Sieden erhitzt (Kühler mit Trockenpatrone) und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Die Reinigung der Aminofluorsilane I - V erfolgt durch fraktionierte Destillation.

N-(Fluormethylphenylsilyl)-iso-propylamin (I). Ausbeute 75 %; Sdp. 60°C/0.01 Torr; MS (70 eV): m/e 197 (rel. Int. 2 %) $[M]^+$, 182 (100) $[M-CH_3]^+$.

N-(Fluordiphenylsilyl)-iso-propylamin (II). Ausbeute 85 %; Sdp. 95°C/0.01 Torr; MS (70 eV): m/e 259 (4) $[M]^+$, 244 (100) $[M-CH_3]^+$.

N-(sec-Butylfluormethylsilyl)-tert-butylamin (III). Ausbeute 70 %; Sdp. 23°C/0.01 Torr; MS (70 eV): m/e 191 (1) $[M]^+$, 176 (100) $[M-CH_3]^+$.

N-(Fluordimethylsilyl)-2.4.6-trimethylanilin (IV). Ausbeute 90 %; Sdp. 68°C/0.01 Torr; MS (70 eV): m/e 211 (100) $[M]^+$.

N-(Fluormethylphenylsilyl)-2.4.6-trimethylanilin (V). Ausbeute 90 %; Sdp. 99°C/0.01 Torr; MS (70 eV): m/e 273 (42) $[M]^+$, 258 (6) $[M-CH_3]^+$, 200 (36), 194 (16), 179 (14), 158 (49), 143 (100).

Diazadisilacyclobutane VI - X

Zu 0,1 Mol der Aminofluorsilane I - V wird unter Rühren 0,1 Mol Butyllithium (15 %-ige Lösung in Hexan) getropft. In exothermer Reaktion werden Lithiumfluorid und Butan abgespalten. Anschließend wird 2 Std. zum Sieden erhitzt, das Hexan im Vakuum abgezogen und die entstandene Verbindung durch Destillation (VIII) bzw. Sublimation (VI, VII, IX, X) gereinigt.

1.3-Di-iso-propyl-2.4-dimethyl-2.4-diphenyl-1.3-diaza-2.4-disilacyclobutan (VI). Ausbeute 75 %; Fp. 23 - 25°C (cis/trans Isomere); MS (70 eV): m/e 354 $[M]^+$, 339 (100) $[M-CH_3]^+$.

1.3-Di-iso-propyl-2.4-tetraphenyl-1.3-diaza-2.4-disilacyclobutan (VII). Ausbeute 70 %; Fp. 181 - 184°C (cis/trans Isomere); MS (70 eV): m/e 478 (5) $[M]^+$, 463 (100) $[M-CH_3]^+$.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J (HF)
DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN ^a

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm) ^b		$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm) ^c	J (HF) (Hz)
I	0.32	SiCH ₃	23.3	5.5 FSiCH ₃
	1.08	CCH ₃		
	1.4	NH		
	3.10	NCH		
	7.5	C ₆ H ₅		
II	1.10	CCH ₃	15.8	
	1.7	NH		
	3.22	NCH		
	7.6	C ₆ H ₅		
III	0.14	SiCH ₃	23.5	6.0 FSiCH ₃
	1.2/0.8	sec C ₄ H ₉		
	1.21	C(CH ₃) ₃		
IV ^d	0.10	SiCH ₃	35.8	5.8 FSiCH ₃
	1.95	4-C ₆ H ₂ CH ₃		
	2.17	2.6-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₂		
	2.8	NH		
	6.72	C ₆ H ₂		
V	0.19	SiCH ₃	28.2	5.6 FSiCH ₃
	2.10	4-C ₆ H ₂ CH ₃		
	2.22	2.6-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₂		
	2.9	NH		
	6.73	C ₆ H ₂		
	7.4	C ₆ H ₅		
VI ^e	0.70	SiCH ₃		
	0.78	SiCH ₃		
	0.88	C(CH ₃) ₂		
	0.95	C(CH ₃) ₂		

TABELLE 2, Fortsetzung

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm) ^b		$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm) ^c	J (HF) (Hz)
	3.2	NCH		
	7.5	C_6H_5		
VII ^e	0.88	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$		
	1.02	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$		
	3.3	NCH		
	7.6	C_6H_5		
VIII	0.32	SiCH_3		
	1.13	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
	1.4/0.8	sec C_4H_9		
IX	0.38	SiCH_3		
	2.22	4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$		
	2.38	2.6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$		
	6.87	C_6H_2		
X	0.78	SiCH_3		
	2.20	4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$		
	2.28	2.6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$		
	6.83	C_6H_2		
	7.4	C_6H_5		

^a Die Verbindungen wurden als 30 %-ige Lösung in CH_2Cl_2 vermessen, ³J (HH) in I, II, VI, VII \approx 6 Hz (niederes Feld gegenüber dem Standard = + ppm). ^b Interner Standard TMS. ^c Interner Standard C_6F_6 . ^d $\delta(^{29}\text{Si}) = 1.9$ (ppm), J (SiF) = 284.4 (Hz), gemessen als 50 %-ige Lösung in C_6F_6 , TMS intern. ^e cis/trans Isomere.

1.3-Di-tert-butyl-2.4-di-sec-butyl-2.4-dimethyl-1.3-diaza-2.4-disilacyclobutan (VIII). Ausbeute 80 %; Sdp. $91^\circ\text{C}/0.01$ Torr; MS (70 eV): m/e 342 (2) $[\text{M}]^+$, 327 (27) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 285 (100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

1. 3-Di-(2,4,6-mesityl)-2,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan(IX). Ausbeute 80 %; Fp. 73°C; MS (70 eV): m/e 382 (80) $[M]^+$, 367 (100) $[M-CH_3]^+$.

1. 3-Di-(2,4,6-mesityl)-2,4-dimethyl-2,4-diphenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (X). Ausbeute 80 %; Fp. 228°C; MS (70 eV): m/e 506 (100) $[M]^+$.

Literatur

- 1 U. Klingebiel und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. 430 (1977) 234.
- 2 U. Klingebiel und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. 428 (1977) 27,
Z. Naturforsch. 32b (1977) 537.
- 3 U. Klingebiel und A. Meller, Angew. Chem. 88 (1976) 304.
- 4 U. Klingebiel, D. Bentmann und A. Meller, in Vorbereitung.