

ACYCLISCHE ISOMERE VON AMINOFLUORSILANEN, INTRAMOLEKULARE CYCLISIERUNG

UWE KLINGEBIEL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. Tammannstrasse 4, D-3400
 Göttingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 8. Dezember 1977)

Summary

Fluorosilanes react with lithiated amines to yield aminofluorosilanes. Iso- and sec-butylaminofluorosilanes with bulky ligands form the isomers (I–VII). The cyclisation of monoorganofluorosilanes depends on the size of the substituents. IV and V dimerise by HF-elimination (VIII, IX) and VII cyclises by migration of a methanide ion (X). The mass, ^1H , ^{19}F and ^{29}Si NMR spectra of the compounds are reported.

Zusammenfassung

Fluorsilane reagieren mit lithiierten Aminen zu Aminofluorsilanen. Iso- und sec-Butylaminofluorsilane mit sperrigen Substituenten bilden Isomere I–VII. In der Reaktion mit Butyllithium cyclisieren Monoorganylaminofluorsilane in Abhängigkeit von der Substituentengrösse. IV und V dimerisieren unter HF-Eliminierung (VIII, IX), und VII cyclisiert unter Methanidionenwanderung (X). Die Massen-, ^1H -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

Einleitung

Fluorsilane reagieren mit lithiierten Aminen unter Substitution [1,2]. Kürzlich konnte mit Hilfe der ^{19}F -Kernresonanzspektroskopie gezeigt werden [3], dass sec-Butylaminofluorsilane des Typs $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiF}_2\text{NRR}'$ ($\text{R} \geq \text{CH}_3$, $\text{R}' > \text{CH}_3$) bei Raumtemperatur eine F–Si–F-Kopplung aufweisen. Als Ursache dieser Kopplung wurde die Nachbarschaft der SiF_2 -Gruppe zum asymmetrischen C-Atom diskutiert, jedoch, da die Kopplung erst mit zunehmender Grösse der Substituenten auftritt, die Möglichkeit einer gehinderten Rotation um die Si–N- oder Si–C-Bindung nicht ausgeschlossen.

Der Reaktionsmechanismus in der Umsetzung der Monoorganylaminofluorsilane mit metallorganischen Verbindungen, hier Butyllithium, ist abhängig von

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$, $\delta(^{29}\text{Si})$ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{HF})$ UND $J(\text{SiF})$ DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm) ^a		$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm) ^b	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm) ^c	$J(\text{HF})$ (Hz)	$J(\text{SiF})$ (Hz)
I	0.93	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3.8	+2.8	1.1 $\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$	287.8
	2.1/0.8	<i>i</i> - C_4H_9 ^d	3.6			
	2.58	NCH_3			1.5 FSiNCH_3	
II	1.00	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3.6	+5.2	1.2 $\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$	294.2
	2.1/0.8	<i>i</i> - C_4H_9 ^d	3.4			
	2.95	NCH_3			1.7 FSiNCH_3	
	7.1	C_6H_5				
III	0.99	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	6.2	+0.7	1.2 $\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$	289.9
	1.8/0.7	<i>s</i> - C_4H_9 ^d	7.4			
	2.56	NCH_3			1.55 FSiNCH_3	
	2.57	NCH_3			1.55 FSiNCH_3	
IV	0.06	SiCH_3	26.5	+3.7 SiCH_3	0.5 FSiNSiCH_3	1.5 FSiNSi
	1.25	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	25.4	+3.5 SiCH_3	1.1 FSiNCCH_3	1.7 FSiNSi
	1.8/0.8	<i>s</i> - C_4H_9 ^d				
	2.22	CH_3		-23.6 SiF		275.3 FSi
	3.37	CH		-23.7 SiF		275.3 FSi
	6.8	C_6H_4				
V	0.21	SiCH_3	31.0	+3.9 SiCH_3	1.1 FSiNSiCH_3	1.7 FSiNSi
	1.8/0.8	<i>s</i> - C_4H_9 ^d	30.6	+3.7 SiCH_3		1.9 FSiNSi
	2.23	CH_3		-24.9 SiF		271.6 FSi
	6.9	C_6H_4				
VI	0.23	SiCH_3	32.1	+2.4 SiCH_3	1.1 FSiNSiCH_3	1.2 FSiNSi
	1.8/0.8	<i>s</i> - C_4H_9 ^d		+2.1 SiCH_3		1.8 FSiNSi
	1.23	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		-23.4 SiF	0.3 FSiNCCH_3	271.6 FSi
				-23.7 SiF		271.0 FSi
VII	0.27	SiCH_3	31.2	+0.4 SiCH_3	1.5 FSiNSiCH_3	272.2 FSi 271.6 FSi
	0.26	SiCH_3		-22.6 SiF	1.5 FSiNSiCH_3	
	1.7/0.8	<i>s</i> - C_4H_9 ^d		-23.0 SiF		
	1.24	$\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$			0.3 FSiNHCCH_3	
	1.40	$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$			0.5 FSiNCCH_3	
	1.41	$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$			0.5 FSiNCCH_3	
VIII ^e	0.53	SiCH_3				
	1.33	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$				
	2.15	CH_3				
IX ^f	0.06	SiCH_3		+3.8 SiCH_3		
	0.07	SiCH_3		-5.6 SiCH_3		
	1.4/0.6	<i>s</i> - C_4H_9 ^d		-24.2 SiN		
	2.3	CH_3		-24.3 SiN		
	7.0	C_6H_4				
X	0.26	SiCH_3		+3.2		
	0.31	SiCH_3		+0.1		
	1.5/0.8	<i>s</i> - C_4H_9 ^d				
	1.13	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$				

^a 30%-ige Lösung in CH_2Cl_2 , TMS intern. ^b 30%-ige Lösung in CH_2Cl_2 , C_6F_6 intern. ^c 50%-ige Lösung in C_6F_6 , TMS intern. ^d Überlagerte Multipletts. ^e 10%-ige Lösung in C_6H_6 , TMS intern. ^f *cis/trans*-isomere.

den sterischen und mesomeren Effekten der Liganden [4]. Wird die Dimerisation [4,5] durch den sterischen Aufbau der Substituenten verhindert, so kann die Cyclisierung in einer nucleophilen 1,3-Umlagerung am Silicium erfolgen [4,6].

Ergebnisse und Diskussion

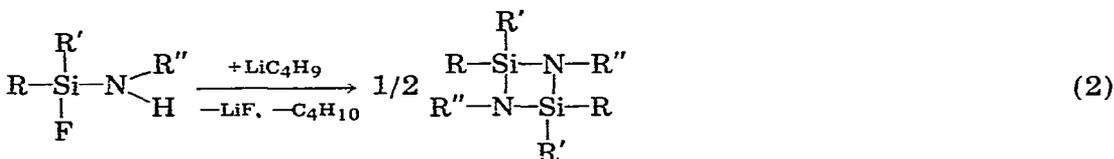
Die Substitution eines weiteren Fluoratoms durch Alkyl- oder Aminsubstituenten in iso- (I, II) als auch sec-Butylaminofluorsilanen (III–VII) führt gemäss Gl. 1 zur Bildung der Aminofluorsilane I–VII, deren NMR-Spektren, wie im spektroskopischen Teil kurz diskutiert wird, das Vorliegen isomerer Verbindungen aufzeigen.



(I–VII)

(I) R	= <i>i</i> -C ₄ H ₉ , R' = C(CH ₃) ₃ ,	R'' = CH ₃ ,	R''' = CH ₃
(II) R	= <i>i</i> -C ₄ H ₉ , R' = C(CH ₃) ₃ ,	R'' = CH ₃ ,	R''' = C ₆ H ₅
(III) R	= <i>s</i> -C ₄ H ₉ , R' = C(CH ₃) ₃ ,	R'' = CH ₃ ,	R''' = CH ₃
(IV) R	= <i>s</i> -C ₄ H ₉ , R' = N- <i>i</i> -C ₃ H ₇ Si(CH ₃) ₃ ,	R'' = H,	R''' = <i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃
(V) R	= <i>s</i> -C ₄ H ₉ , R' = N[Si(CH ₃) ₃] ₂ ,	R'' = H,	R''' = <i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃
(VI) R	= <i>s</i> -C ₄ H ₉ , R' = N[Si(CH ₃) ₃] ₂ ,	R'' = H,	R''' = C(CH ₃) ₃
(VII) R	= <i>s</i> -C ₄ H ₉ , R' = NC(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃ ,	R'' = H,	R''' = C(CH ₃) ₃

In Abhängigkeit von der Substituentengrösse zeigen Aminofluorsilane in der Reaktion mit metallorganischen Verbindungen unterschiedliche Cyclisierungsmechanismen, die als Nachweis für das intermediäre Auftreten eines Siliciumylids dienen [4,6]. Die Umsetzung von IV und V mit Butyllithium führt unter LiF- und Butanabspaltung in einer (2 + 2) Cycloaddition zu den viergliedrigen Ringverbindungen VIII und IX (Gl. 2).

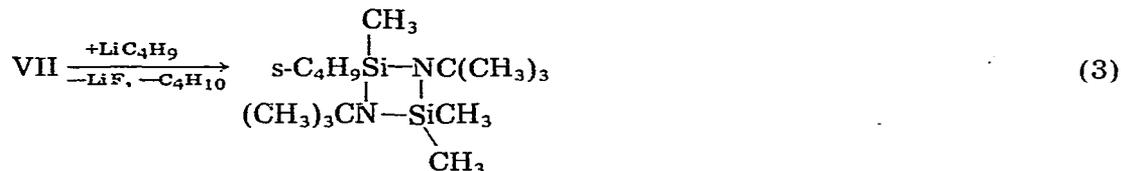


(IV, V)

(VIII, IX)

(VIII) R	= <i>s</i> -C ₄ H ₉ ,	R' = N- <i>i</i> -C ₃ H ₇ Si(CH ₃) ₃ ,	R'' = <i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃
(IV) R	= <i>s</i> -C ₄ H ₉ ,	R' = N[Si(CH ₃) ₃] ₂ ,	R'' = <i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃

Der erhöhte Raumbedarf der Liganden von VII bewirkt, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen nach einer Methanidionen-Wanderung hier intramolekular der Heterocyclus X entsteht (Gl. 3).



Spektroskopische Untersuchungen

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$, $\delta(^{29}\text{Si})$ sowie $J(\text{HF})$ und $J(\text{SiF})$ sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Das Auftreten von zwei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen in den ^{19}F -NMR-Spektren von I–V

zeigt das Vorliegen isomerer Verbindungen. Aufgrund einer Linienverbreiterung sind die ^{19}F -NMR-Spektren der $s\text{-C}_3\text{H}_7$ -substituierten Verbindungen VI und VII allein nicht aussagekräftig. Die gewünschten Informationen sind hier den ^{29}Si -NMR-Spektren zu entnehmen. Die ^{29}Si -NMR-Spektren von IV–VII zeigen eine Dublizität der Multipletts, so dass für die einzelnen isomeren Formen je eine Angabe der chemischen Verschiebungen und Kopplungen erfolgt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von III treten für die Dimethylamingruppe zwei Dubletts ($^2J(\text{HF})$ 1.55 Hz) und im ^1H -NMR-Spektrum von VII für die Trimethylsilylgruppe zwei Dubletts ($^5J(\text{HF})$ 1.5 Hz) auf. Die *t*-Butylgruppe von VII zeigt ein Pseudotriplett (überlagerte Dubletts).

Die Verbindungen III–VII enthalten ausser chiralem Silicium *s*-Butylsubstituenten, so dass das Erscheinungsbild der NMR-Spektren durch das Vorliegen von Diastereoisomeren und Racematen erklärt werden kann. Unterschiedliche chemische Verschiebungen können in diesen sperrig gebauten Amininofluorsilanen jedoch ebenfalls durch eine gehinderte Si–N-Rotation hervorgerufen werden, so dass dieser Effekt ausser für die *iso*- auch für die *sec*-butylsubstituierten Fluorsilane diskutiert werden muss. Arbeiten, die einer weiteren Klärung dienen, werden derzeit durchgeführt.

Die *iso*- und *sec*-Butylgruppen treten in den ^1H -NMR-Spektren als überlagerte Multipletts auf. IX liegt als *cis/trans* Isomerengemisch im Verhältnis 1 : 1 vor.

Die Heterocyclen VIII und X zeigen die zu erwartenden NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Massenspektren: CH 5 Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Peaks über

TABELLE 2

ANALYTISCHE DATEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER VERBINDUNGEN I–X

Verbindung	Bruttoformel	Mol. Gew.	Analyt. Daten gef. (ber.) (%)		
			C	H	N
I	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{FN}_2\text{Si}$	205.4	58.48 (58.34)	11.78 (11.80)	6.82 (6.55)
II	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{FN}_2\text{Si}$	267.5	67.36 (67.45)	9.80 (9.80)	5.24 (5.40)
III	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{FN}_2\text{Si}$	205.4	58.48 (58.44)	11.78 (11.73)	6.82 (6.78)
IV	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{FN}_2\text{Si}_2$	340.6	59.94 (59.96)	9.76 (9.82)	8.22 (8.28)
V	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{FN}_2\text{Si}_3$	370.7	55.08 (55.29)	9.52 (9.40)	7.56 (7.74)
VI	$\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{FN}_2\text{Si}_3$	336.7	49.94 (50.01)	11.08 (11.17)	8.32 (8.24)
VII	$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{FN}_2\text{Si}_2$	320.6	56.19 (56.26)	11.63 (11.59)	8.74 (8.63)
VIII	$\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Si}_4$	641.3	63.68 (63.52)	10.06 (9.93)	8.74 (8.91)
IX	$\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{Si}_6$	701.5	58.22 (58.53)	9.77 (9.58)	7.99 (7.98)
X	$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_2$	300.6	59.93 (59.89)	12.07 (11.81)	9.32 (9.12)

$m/e = 100$ bzw. 200 mit mehr als 5%, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität).
 ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät.
 ^{29}Si -NMR-Spektren: Bruker HX-8-Kernresonanzgerät. Die Molmassenbestimmungen erfolgten massenspektroskopisch. Tabelle 2 zeigt die analytischen Daten und Molekulargewichte der Verbindungen I–X.

Aminofluorsilane I–VII

In die Lösung von 0.1 Mol der Fluorsilane (I–III) bzw. 0.1 Mol der Aminofluorsilane (IV–VII) in 100 ml Petroläther wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.1 Mol der entsprechenden lithiierten Amine in 100 ml THF unter Rühren getropft. Anschliessend wird 2 Std. zum Sieden erhitzt, man zieht die Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert die entstandenen Verbindungen fraktioniert. I–VII sind mit organischen Lösungsmitteln gut mischbar.

N-(*i*-Butyl-*t*-butylfluorsilyl)-*N*-dimethylamin (I). Ausbeute 75%, Sdp. 63°C/8 Torr. MS (70 eV): m/e 205 (40) $[M]^+$, 165 (20), 161 (12), 148(100) $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 123 (32), 106 (81).

N-(*i*-Butyl-*t*-butylfluorsilyl)-*N*-dimethylamin (I). Ausbeute 75%, Sdp. 63°C/8 Torr. MS (70 eV): m/e 267 (37) $[M]^+$, 210 (62) $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 176 (14), 168 (27), 154 (100), 134 (7), 121 (15), 106 (89).

N-(*s*-Butyl-*t*-butylfluorsilyl)-*N*-dimethylamin (III). Ausbeute 85%, Sdp. 91°C/30 Torr. MS (70 eV): m/e 205 (56) $[M]^+$, 148 (100) $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 135 (15), 120 (41), 106 (96).

i-Propyl(trimethylsilyl)amino-*p*-toluidino-*s*-butylfluorsilan (IV). Ausbeute 88%, Sdp. 102°C/0.01 Torr. MS (70 eV): m/e 340 (100) $[M]^+$, 325 (98) $[M - \text{CH}_3]^+$, 283 (58) $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 269 (9), 267 (11) $[M - \text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 241 (29), 233 (71), 225 (36), 218 (17), 211 (10), 205 (18).

Bis(trimethylsilyl)amino-*p*-toluidino-*s*-butylfluorsilan (V). Ausbeute 80%, Sdp. 126°C/0.05 Torr. MS (70 eV): m/e 370 (81) $[M]^+$, 355 (81) $[M - \text{CH}_3]^+$, 313 (100) $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 297 (25) $[M - \text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 283 (14), 225 (16), 221 (43).

t-Butylamino-*bis*(trimethylsilyl)amino-*s*-butylfluorsilan (VI). Ausbeute 72%, Sdp. 60°C/0.01 Torr. MS (70 eV): m/e 336 (6) $[M]^+$, 321 (41) $[M - \text{CH}_3]^+$, 279 (5) $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 268 (50), 265 (35), 229 (26), 223 (59), 212 (100).

t-Butylamino-*t*-butyltrimethylsilylamino-*s*-butylfluorsilan (VII). Ausbeute 81%, Sdp. 57°C/0.01 Torr. MS (70 eV): m/e 320 (7) $[M]^+$, 305 (21) $[M - \text{CH}_3]^+$, 263 (13) $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 252 (20), 249 (64), 232 (53), 213 (36), 207 (100).

Diazadisilacyclobutane VIII–X

Zu 0.1 Mol IV, V und VII wird 0.1 Mol Butyllithium (15%-ige Lösung in Hexan) getropft. In exothermer Reaktion werden LiF und Butan abgespalten. Anschliessend wird 3 Std. zum Sieden erhitzt, das Hexan im Vakuum abgezogen. Man sublimiert die entstandenen Verbindungen im Vakuum (VIII, IX) bzw. destilliert fraktioniert (X).

1,3-Di-*p*-toluyl-2,4-di-*s*-butyl-2,4-di(iso-propyltrimethylsilylamino)-1,3-diazasilacyclobutan (VIII). Ausbeute 25%, Fp. 265°C. MS (70 eV): m/e 640 (55) $[M]^+$, 583 (100) $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 526 (87), 511 (8), 452 (22), 410 (13), 353 (28), 305 (58), 264 (84), 250 (12), 214 (49), 206 (20).

1,3-Di-*p*-toluyl-2,4-di-*s*-butyl-2,4-di[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3-diazasilacyclobutan (IX). Ausbeute 40%. Fp. 129°C. MS (70 eV): m/e 700 (1)

$[M]^+$, 685 (5) $[M - CH_3]^+$, 643 (100) $[M - C_3H_9]^+$, 571 (7), 556 (38), 515 (20), 500 (5), 465 (14), 409 (7), 317 (7), 293 (6), 261 (7).

1,3-Di-t-butyl-2-s-butyl-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (X).
Ausbeute 85%, Sdp. 65°C/0.01 Torr. MS (70 eV): m/e 300 (4) $[M]^+$, 285 (79) $[M - CH_3]^+$, 243 (100) $[M - C_3H_9]^+$.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 U. Warnagat und H. Bürger, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 446.
- 2 U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 430 (1977) 234.
- 3 U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 4 U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 428 (1977) 27.
- 5 U. Klingebiel, D. Bentmann und A. Meller, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 381.
- 6 U. Klingebiel und A. Meller, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 307.