

REAKTIONEN VON AMINOFLUOROSILANEN ZU VIER- BIS SIEBENGLIEDRIGEN RINGSYSTEMEN

JUTTA NEEMANN und UWE KLINGEBIEL *

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

(Eingegangen den 9. Oktober 1980)

Summary

The reaction of *N,N'*-dimethylurea, *N,N'*-dimethylethylenediamine and *t*-butylamine with fluorosilyl-substituted disilazanes leads after primary lithiation with butyllithium to the formation of the six-, seven- and four-membered rings I–III. The five- and seven-membered rings IV and V were prepared in a comparable reaction with the disodium salt of ethyleneglycol.

Zusammenfassung

Die Reaktion von *N,N'*-Dimethylharnstoff, *N,N'*-Dimethylethylenediamin und *t*-Butylamin mit fluorsilylsubstituierten Disilazanen führt nach primärer Lithierung mit Butyllithium zur Bildung der sechs-, sieben- und viergliedrigen Ringe I–III. Die fünf- und siebengliedrigen Ringe IV und V wurden in einer vergleichbaren Reaktion mit dem Dinatriumsalz des Ethylenglycols erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

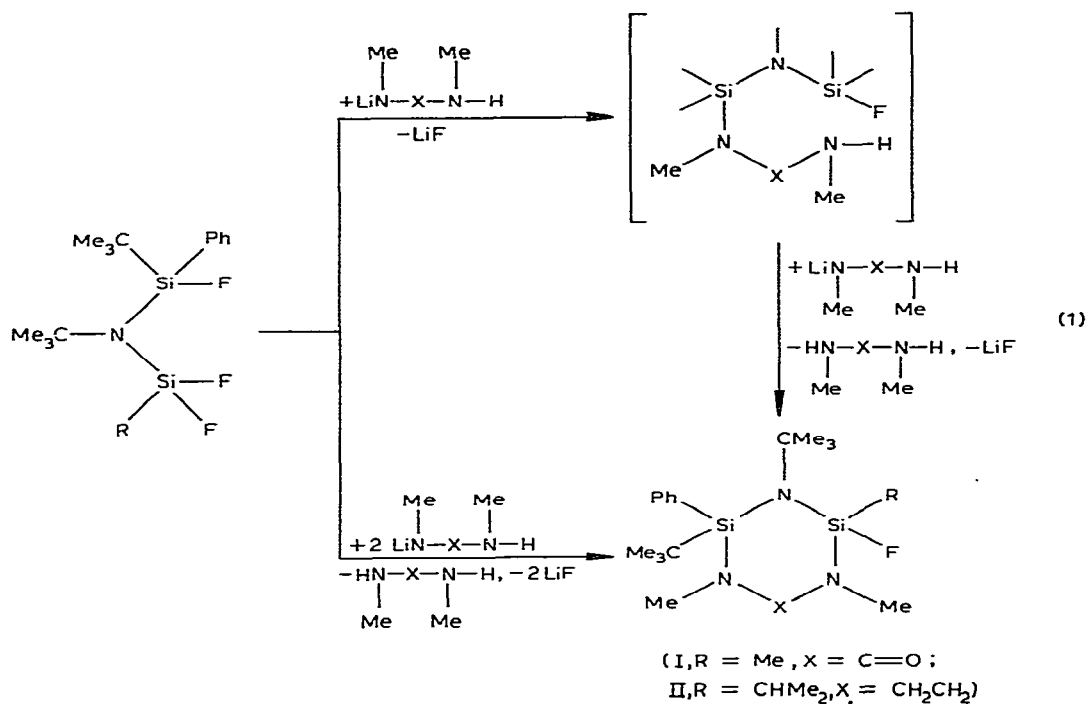
Zur Darstellung symmetrisch gebauter 1,3-dihalogensubstituierter 1,3-Disilazane sind in der Literatur mehrere Verfahren beschrieben worden [1]. In weiteren Reaktionen ist diese Substanzklasse zur Synthese einer Vielzahl anorganischer Ringsysteme herangezogen worden [1].

In der Umsetzung lithierter Aminofluorsilane mit Fluorsilanen sind nun auch unsymmetrisch gebaute fluorsilylsubstituierte 1,3-Disilazane leicht zugänglich [2,3]. Die auf der Darstellungsmethode basierende grosse Variationsmöglichkeit der Silylliganden suchten wir zum stufenweisen Aufbau verschiedener substituierter Ringe unterschiedlicher Grösse zu nutzen.

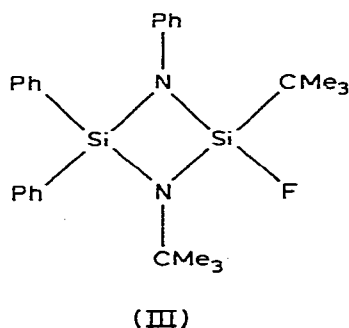
In der Reaktion von 1,1,3-Trifluordisilazanen mit der äquimolaren Menge an monolithiertem *N,N'*-Dimethylharnstoff sowie *N,N'*-Dimethylethylenediamin werden die sechs- und siebengliedrigen Heterocyclen I und II erhalten (Gl. 1).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von I und II zeigen für die N-CH_3 -Gruppen unterschiedliche chemische Verschiebungen, wobei die der SiF -Gruppe benachbarten Methylprotonen eine $^4J(\text{HF})$ -Kopplung aufweisen.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen gelang die Isolierung der acyclischen Verbindungen nicht. In der Reaktion reagieren die Lithiumsalze bevorzugt als Basen, so dass unter Rückgewinnung der un lithiierten Reaktanden die Heterocyclen I und II entstehen. Daher werden höhere Ausbeuten beim Einsatz der Reaktionspartner im Molverhältnis 1/2 erhalten.



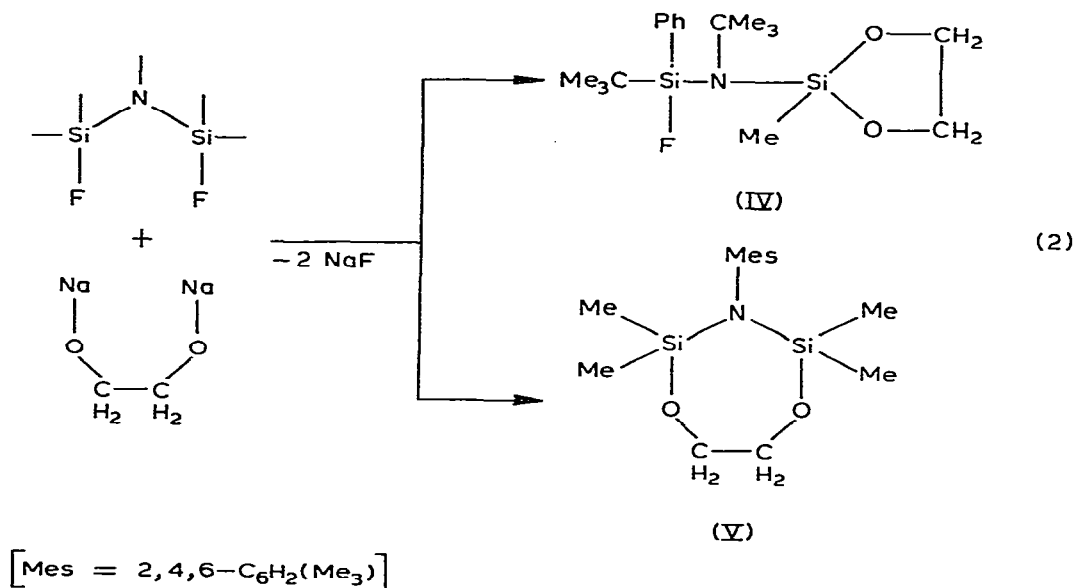
Analog verläuft die Umsetzung von 1-*t*-Butyl-1,1,3-trifluor-2,3,3-phenyl-1,3-disilazan mit monolithiertem *t*-Butylamin unter Rückgewinnung der freien Base zum 1,3-Diaza-2,4-disilacyclobutan (III) [2].



Mit dem fluorsubstituierten Silicium verfügen I–III über eine für weitere Reaktionen zu nutzende Gruppierung.

Zur Darstellung sauerstoffhaltiger Ringsysteme wählten wir Reaktionen von dinatriertem Ethylenglycol mit 1,1,3-trifluor- bzw. 1,3-difluorsubstituierten Disilazanen.

Im Gegensatz zur Bildung der Cyclen I—III erfolgt im ersteren Fall die NaF-Abspaltung ausschliesslich an der SiF₂-Gruppierung unter Bildung des 2-[(t-Butylfluorphenylsilyl)-t-butylamino]-2-methyl-1,3-dioxa-2-silacyclopentans (IV). Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint das Si—Me-Signal mit einer Kopplungskonstanten von 1 Hz. Für die Bildung eines Cycloheptans unter Erhalt des Fluormethylsilylsubstituenten sollte die ³J(HF)-Kopplung 6—7 Hz betragen. Die ⁴J(HF)-Kopplung der t-Butylfluorsilylgruppierung beträgt 1.2 Hz. Bei Einsatz des 1,3-difluorsubstituierten Disilazans entsteht in hohen Ausbeuten der siebengliedrige Heterocyclus V (Gl. 2). Erwartungsgemäss erscheinen hier im Gegensatz zu II die CH₂-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum als Singulett.



Beschreibung der Versuche

¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: 30%-ige Lösungen in CH₂Cl₂, TMS bzw. C₆F₆ intern; Bruker 60 E Kernresonanzgerät. ²⁹Si-NMR-Spektren: 50%-ige Lösungen in C₆F₆, TMS intern; Bruker HX 8 Kernresonanzgerät, Massenspektren: Varian CH 5 Spektrometer (Angabe der Peaks mit mehr als 5% bis Basispeak).

Die Versuche wurden unter N₂-Schutzgas ausgeführt.

Heterocyclen I—III

0.1 Mol des jeweiligen 1,1,3-Trifluordisilazans in 50 ml Petrolether wird unter ständigem Rühren portionsweise mit 0.2 Mol des entsprechenden monolithierten Reaktanden in 150 ml n-Hexan versetzt. Während die Umsetzung zu II sofort exotherm abläuft, erfolgt die Reaktion zu I und III erst nach Zugabe von ca. 50 ml THF. Nach Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluss (ca.

3 Std.) werden die Lösungsmittel und LiF abgetrennt und die Verbindungen destillativ gereinigt. III wurde zusätzlich in Petrolether umkristallisiert.

1,2-Di-*t*-butyl-6-fluor-3,5,6-trimethyl-2-phenyl-1,3,5-triaza-2,6-disila-4-cyclohexanon (I). Ausbeute 19 g (50%); Sdp. 150°C/0.01 Torr, Schmp. 105°C; MS (70 eV): $m/e = 381 (<1) [M]^+$, 324 (32) $[M - C_4H_9]^+$, 309 (7) $[M - CH_3 - C_4H_9]^+$, 274 (18), 267 (100) $[M - 2 C_4H_9]^+$. 1H -NMR: δ 0.56 (SiCH₃) ($^3J(HF)$ 5.5 Hz), 1.23 (SiCCH₃) ($^6J(HF)$ 0.7 Hz), 1.27 (NCCH₃), 2.4 (NCH₃), 2.8 (NCH₃) ($^4J(HF)$ 1.6 Hz), 7.6 (C₆H₅) ppm. ^{19}F -NMR: δ 27.72 ppm.

Gef.: C, 57.23; H, 8.39. C₁₈H₃₂FN₃OSi₂ (381.6) ber.: C, 56.65; H, 8.45%.

1,2-Di-*t*-butyl-7-fluor-3,6-dimethyl-7-isopropyl-2-phenyl-1,3,6-triaza-2,7-disilacycloheptan (II). Ausbeute 32 g (78%); Sdp. 125°C/0.01 Torr; MS (70 eV): $m/e = 409 (7) [M]^+$, 366 (100) $[M - C_3H_7]^+$. 1H -NMR: δ 0.63 (CHMe), 0.95 (CHMe), 1.25 Si(CMe₃) ($^4J(HF)$ 1.1 Hz), 1.4 (NCMe₃), 2.53 (NCH₃), 2.55 (NCH₃) ($^4J(HF)$ 0.7 Hz), 2.8–3.0 (CH₂)₂ (überlagerte Multipletts), 7.5 (C₆H₅) ppm. ^{19}F -NMR: δ 18.88 ppm. ^{29}Si -NMR: δ -4.6 (SiF) ($J(SiF)$ 273.4 Hz), -15.0 (SiCMe₃) ppm ($^3J(SiF)$ 4.0 Hz).

Gef.: C, 61.02; H, 10.01. C₂₁H₄₀FN₃Si₃ (409.7) ber.: C, 61.56; H, 9.84%.

1,2-Di-*t*-butyl-2-fluor-3,4,4-triphenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (III). Ausbeute 29 g (65%); Sdp. 148°C/0.01 Torr, Schmp. 119°C; MS (70 eV): $m/e = 448 (27) [M]^+$, 433 (100) $[M - CH_3]^+$. 1H -NMR: δ 1.21 (NCMe₃), 1.24 (SiCMe₃) ($^4J(HF)$ 1.1 Hz), 6.6/8.2 (C₆H₅)₃ ppm. ^{19}F -NMR: δ 32.62 ppm. ^{29}Si -NMR: δ -26.6 (SiF) ($J(SiF)$ 340.4 Hz), -19.1 (Si(C₆H₅)₂) ppm ($^3J(SiF)$ 0.55 Hz).

Gef.: C, 68.77; H, 7.57. C₂₆H₃₃FN₂Si₂ (448.7) ber.: C, 69.59; H, 7.41%.

Heterocyclen IV und V

Zu einer Aufschlammung an 0.1 Mol frisch bereiteten Dinatriummethylen-glycolats in 100 ml Dioxan werden 0.1 Mol des jeweiligen Disilazans in 50 ml Petrolether getropft. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluss werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und die Rohprodukt vom ausgefallenen NaF getrennt. Über eine Vigreuzkolonne werden die Ringsysteme destillativ gereinigt.

2-[(*t*-Butylfluorphenylsilyl)-*t*-butylamino]-2-methyl-1,3-dioxa-2-silacyclopentan (IV). Ausbeute 25 g (70%); Sdp. 92°C/0.01 Torr; MS (70 eV): $m/e = 355 (<1) [M]^+$, 298 (100) $[M - C_4H_9]^+$. 1H NMR: δ 0.37 (SiMe) ($^5J(HF)$ 1 Hz), 1.18 (SiCMe₃) ($^4J(HF)$ 1.2 Hz), 1.44 (NCMe₃) ($^5J(HF)$ 0.8 Hz), 3.5 (CH₂)₂ (überlagerte Multipletts), 7.6 (C₆H₅) ppm. ^{19}F -NMR: δ 12.07 ppm. ^{29}Si -NMR: δ -5.1 (SiF) ($J(SiF)$ 281 Hz), -7.2 (SiMe) ($^3J(SiF)$ 5 Hz) ppm.

Gef.: C, 57.18; H, 8.29. C₁₇H₃₀FNO₂Si₂ (355.6) ber.: C, 57.42; H, 8.50%.

2,2,7,7-Tetramethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1-aza-3,6-dioxa-2,7-disilacycloheptan (V). Ausbeute 22 g (70%); Sdp. 82°C/0.01 Torr; MS (70 eV): $m/e = 309 (18) [M]^+$, 294 (12) $[M - CH_3]^+$, 250 (9), 191 (100). 1H -NMR: δ 0.06 (SiMe₂)₂, 2.18 (4-C₆H₂Me), 2.24 (2,6-C₆H₂Me₂), 3.92 (CH₂)₂, 6.78 (C₆H₂) ppm. ^{29}Si -NMR: $\delta = 1.45$ (SiMe₂)₂ ppm.

Gef.: C, 57.98; H, 9.12. C₁₅H₂₇NO₂Si₂ (309.6) ber.: C, 58.20; H, 8.79%.

Dank

Gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen.

Literatur

- 1 U. Wannagat, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 626; *Pure Appl. Chem.*, 13 (1966) 263; *Chemiker-Ztg.*, 97 (1973) 105.
- 2 U. Klingebiel, D. Bentmann und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 441 (1978) 118; *Monatsh. Chem.*, 109 (1978) 1067.
- 3 U. Klingebiel, J. Neemann und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 462 (1980) 207.