

## Intramolekulare Cyclisierung von Aminofluorsilanen

Uwe Klingebiel, Dieter Bentmann und Anton Meller\*

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen,  
D-3400 Göttingen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 5. Dezember 1977. Angenommen 20. Januar 1977)

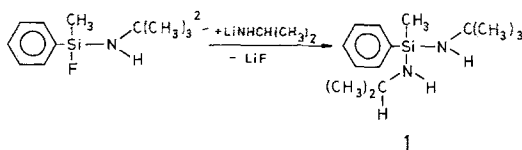
### *Intramolecular Cyclisation of Aminofluorosilanes*

Aminofluorosilanes react with lithiated amines undergoing LiF-elimination and substitution (**1**). The acyclic silicon-nitrogen-compound **2** is isolated in the reaction with a difluorosilane after renewed lithiation. **2** is cyclised in the reaction with butyllithium by butane- and LiF-elimination (**3**). Aminofluorosilanes with bulky (**4**) or mesomeric stabilized (**5**) ligands form stable lithioaminofluorosilanes, which react with fluorosilanes giving substitution products (**6**, **7**). **6** and **7** react with the lithium salt of *tert*-butylamin in a molar ratio of 1:2 to give **8** and **9** by intramolecular cyclisation.—The mass, <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F nmr spectra of the compounds are reported.

### Ergebnisse und Diskussion

#### *Synthetische Aspekte*

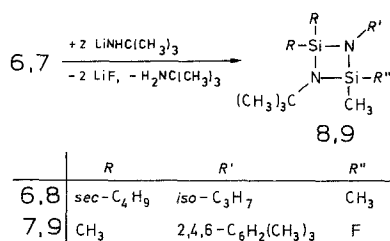
Aminofluorsilane sind in der Reaktion von Fluorsilanen mit lithiierten Aminen gut zugänglich<sup>1,2</sup>. Die erneute Umsetzung von Fluormethylphenyl-*tert*-butylaminosilan mit einem lithiierten Amin führt zur Bildung des Bis(alkylamino)silans **1**.



Lithiumsalze der Bis(alkylamino)silane reagieren mit Dihalogensilanen im Molverhältnis 1:1 zu cyclischen Silicium—Stickstoff-Ver-



**6** und **7** reagieren mit lithiiertem *tert*-Butylamin intramolekular unter Cyclisierung. Die Isolierung der offenkettigen Verbindungen im Molverhältnis 1 : 1 scheitert hier auch bei Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) an dem Reaktionsverhalten der acyclischen Verbindungen, die mit Lithio-*tert*-butylamin unter LiF-Abspaltung und Rückgewinnung von unlithiiertem *tert*-Butylamin und nicht unter Substitution reagieren. Die Darstellung der Heterocyclen **8** und **9** erfolgt daher unter Einsatz der doppelt molaren Menge des Lithio-*tert*-butylamins.



### Spektroskopische Untersuchungen

Die charakteristische N-H-Valenzschwingung der Verbindungen **1**, **2** und **4** tritt in den IR-Spektren um 3390 cm<sup>-1</sup> auf.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren finden sich die *sec*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Substituenten in Nachbarschaft zum elektropositiveren Silicium als überlagerte Multipletts. Die Verbindungen **1**—**3** und **9** enthalten chirales Silicium und sollten daher als Racemate vorliegen, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht das Ziel näherer NMR-spektroskopischer Untersuchungen war. **3** tritt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als *cis/trans*-Isomerengemisch im Verhältnis 1 : 1 auf. In den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von **2**, **4** und **6** werden zwei chemische Verschiebungen beobachtet. Auf Grund von Studien an Molekülmodellen und der Tatsache, daß wir bei früher untersuchten Si-N-Verbindungen, die ebenfalls chirales Silicium enthielten<sup>9</sup>, keine analogen Aufspaltungen beobachten konnten, führen wir die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Fluorsignale auf die gehinderte Rotation in diesen relativ sperrig gebauten Molekülen zurück. Nähere Untersuchungen werden derzeit durchgeführt.

### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Chemische Verschiebungen  $\delta^1\text{H}$ ,  $\delta^{19}\text{F}$  und Kopplungskonstanten  $J_{\text{HF}}$  der dargestellten Verbindungen<sup>a</sup>

Verb.	$\delta^1\text{H}$ (ppm) <sup>b</sup>		$\delta^{19}\text{F}$ (ppm) <sup>c</sup>	$J_{\text{HF}}$ (Hz)	
1	0,32	SiCH <sub>3</sub>	3,22	CH <sup>d</sup>	
	1,10	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	1,30	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
2	0,23	FSiCH <sub>3</sub>	1,9/0,8	<i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>e</sup>	16,2
	0,57	SiCH <sub>3</sub>	3,28	CH	15,7
	1,03	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7,5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	1,15	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
3 <sup>f</sup>	0,37	SiCH <sub>3</sub>	1,03	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	0,50	SiCH <sub>3</sub>	1,09	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	0,66	SiCH <sub>3</sub>	3,22	CH	
	0,68	SiCH <sub>3</sub>	3,26	CH	
	1,8/0,8	<i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>e</sup>	7,5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
4	1,10	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,15	CH	12,6
	1,9/0,6	<i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>e</sup>			12,3
5 <sup>g</sup>	0,10	SiCH <sub>3</sub>	2,8	NH	35,8
	1,95	4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6,72	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	
	2,17	2,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
6	0,28	SiCH <sub>3</sub>	1,28	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23,3 FSiCH <sub>3</sub>
	1,9/0,7	<i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>e</sup>	3,26	CH	2,0 FSi <i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 1,3 FSi <i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
7	0,14	SiCH <sub>3</sub>	2,27	2,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	0,19	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,90	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	35,2 F <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub>
	2,20	4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>			31,1 FSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
8	0,23	SiCH <sub>3</sub>	1,25	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,0 F <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub>
	1,17	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,28	CH	6,4 FSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	1,9/0,6	<i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>e</sup>			
9	0,37	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,20	4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	53,8
	0,38	SiCH <sub>3</sub>	2,27	2,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	1,28	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7,32	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	5,6 FSiCH <sub>3</sub>

<sup>a</sup> 30proz. Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>b</sup> TMS interner Standard; <sup>c</sup> C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> interner Standard; <sup>d</sup> <sup>3</sup>J<sub>H<sub>C</sub>NH</sub> = 4,2 Hz; <sup>e</sup> überlagerte Multipletts; <sup>f</sup> *cis/trans*-Isomere im Verhältnis 1:1; <sup>g</sup>  $\delta^{29}\text{Si}$  = 1,9 (ppm),  $J_{\text{SiF}}$  = 284,4 (Hz), gemessen als 50proz. Lösung in C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, TMS intern.

### Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. Massenspektren: CH<sub>5</sub>-Spektrometer der Fa. Varian MAT (Peaks über  $m/e$  = 100 mit mehr als 5 %, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität); <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. Die NMR-Spektren sind in einer Tabelle zusammengefaßt.

*Aminosilane 1, 4 und 5*

Zu einer Vorlage von 0,1 mol *N*-Fluormethylphenyl-*tert*-butylaminosilan<sup>2</sup> für (1) bzw. 0,1 mol Di-*sec*-butyldifluorsilan für (4) oder Difluordimethylsilan für (5) in jeweils 100 ml Petroläther wird unter Rühren bei  $-10^{\circ}\text{C}$  (Innenthermometer) die äquimolare Menge der entsprechenden lithiierten Amine als Aufschlammung in Hexan getropft. Anschließend wird die Temp. langsam erhöht und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden abgezogen und die Verbindungen über eine *Vigreux*-Kolonne gereinigt.

*Acyclische Verbindungen 2, 6 und 7*

Die Darstellung erfolgt nach Lithieren von 0,1 mol 1, 4 oder 5 mit Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) im Eisbad und anschließender Zugabe der äquimolaren Menge der entsprechenden Fluorsilane nach obiger Vorschrift.

*Cyclisierung der Aminofluorsilane zu 3, 8 und 9*

0,1 mol 2 wird unter Rühren mit 0,1 mol  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (15proz. Lösung in Hexan) versetzt. In exothermer Reaktion wird eine Butanabspaltung beobachtet. Die Aufarbeitung von 3 erfolgt wie oben beschrieben. Zur Darstellung von 8 und 9 werden 0,1 mol 6 in 100 ml *THF* bzw. 0,1 mol 7 in 100 ml *PE* mit einer Lösung von 0,2 mol  $\text{LiNHC}(\text{CH}_3)_3$  in 100 ml *THF* (8) bzw. einer Aufschlammung von 0,2 mol  $\text{LiNHC}(\text{CH}_3)_3$  in 150 ml *PE* versetzt und etwa 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der Aufarbeitung, die analog den acyclischen Verbindungen erfolgt, kann *tert*-Butylamin zu fast 50% zurückgewonnen werden.

*tert-Butylamino-iso-propylamino-methylphenylsilan (1)*

Sdp.  $71^{\circ}\text{C}/0,01$  Torr, Ausb. 20 g (80%).

MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 250$  (19)  $[\text{M}]^+$ , 235 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 220 (9)  $[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$ , 192 (22)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{10}]^+$ , 177 (73), 162 (11) und weitere Bruchstücke.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$  (250,5). Ber. C 67,14, H 10,46, N 11,18.  
Gef. C 66,96, H 10,27, N 11,30.

*1-sec-Butyl-1-fluor-1,3-dimethyl-3-phenyl-3-isopropylamino-2-tert-butyl-1,3,2-disilazan*

Sdp.  $91^{\circ}\text{C}/0,01$  Torr, Ausb. 17 g (65%).

MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 268$  (8)  $[\text{M}]^+$ , 253 (18)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 292 (100), 255 (15) und weitere Bruchstücke.

$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{FN}_2\text{Si}_2$  (368,7). Ber. C 61,90, H 10,12, N 7,60.  
Gef. C 62,01, H 10,21, N 7,68.

*1-tert-Butyl-3-isopropyl-2-sec-butylmethyl-2,4-dimethyl-4-phenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (3)*

Sdp.  $89^{\circ}\text{C}/0,01$  Torr, Ausb. 26 g (75%).

MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 348$  (5)  $[\text{M}]^+$ , 333 (84)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 291 (100)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_2$  (348,7). Ber. C 65,45, H 10,41, N 8,03.  
Gef. C 65,27, H 10,44, N 7,93.

*Di(sec-Butyl)-isopropylamino-fluorsilan (4)*

Sdp. 37 °C/0,01 Torr, Ausb. 18 g (85 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 219$  (12)  $[M]^+$ , 204 (92)  $[M-CH_3]^+$ , 180 (50), 162 (100)  $[M-C_4H_9]^+$ , 148 (40), 123 (60), 120 (53) und weitere Bruchstücke.
 $C_{11}H_{26}FNSi$  (219,4). Ber. C 60,21, H 11,94, N 6,38.  
 Gef. C 60,27, H 11,95, N 6,31.
*Dimethyl-(2,4,6-trimethylphenyl)amino-fluorsilan (5)*

Sdp. 68 °C/0,01 Torr, Ausb. 19 g (90 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 211$  (100)  $[M]^+$ , 196 (70)  $[M-CH_3]^+$ , 191 (13)  $[M-HF]^+$ , 181 (40)  $[M-2CH_3]^+$ , 156 (64) und weitere Bruchstücke.
 $C_{11}H_{18}FNSi$  (211,4). Ber. C 62,51, H 8,58, N 6,63.  
 Gef. C 62,47, H 8,55, N 6,49.
*1,1,1-(Di-sec-butyl-fluor)-3,3,3-dimethyl-fluor)-N-isopropyl-disilazan (6)*

Sdp. 46 °C/0,01 Torr, Ausb. 22 g (75 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 295$  (3)  $[M]^+$ , 280 (15)  $[M-CH_3]^+$ , 238 (100)  $[M-C_4H_9]^+$ , 182 (83), 160 (48) und weitere Bruchstücke.
 $C_{13}H_{31}F_2NSi_2$  (295,6). Ber. C 52,83, H 10,57, N 4,74.  
 Gef. C 53,01, H 10,69, N 4,79.
*1,1,3-Trifluor-1,3,3-trimethyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3,2-disilazan (7)*

Sdp. 52 °C/0,01 Torr, Ausb. 20 g (70 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 291$  (99)  $[M]^+$ , 276 (67)  $[M-CH_3]^+$ , 272 (17)  $[M-F]^+$ , 261 (36)  $[M-2CH_3]^+$ , 195 (100), 191 (60), 180 (38) und weitere Bruchstücke.
 $C_{12}H_{20}F_3NSi_2$  (291,5). Ber. C 49,45, H 6,92, N 4,81.  
 Gef. C 49,57, H 6,94, N 4,83.
*1-tert-Butyl-2,2-di-sec-butyl-3-isopropyl-4,4-dimethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (8)*

Sdp. 53 °C/0,01 Torr, Ausb. 27 g (85 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 328$  (2)  $[M]^+$ , 313 (10)  $[M-CH_3]^+$ , 271 (100)  $[M-C_4H_9]^+$ , 236 (37).
 $C_{17}H_{40}N_2Si_2$  (328,7). Ber. C 62,12, H 12,27, N 8,52.  
 Gef. C 61,88, H 11,98, N 8,62.
*1-tert-Butyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2-fluormethyl-4,4-dimethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (9)*

Sdp. 80 °C/0,01 Torr, Ausb. 11 g (35 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 324$  (23)  $[M]^+$ , 309 (100)  $[M-CH_3]^+$ , 289 (9), 271 (6) und weitere Bruchstücke.
 $C_{16}H_{29}FN_2Si_2$  (324,6). Ber. C 59,21, H 9,01, N 8,63.  
 Gef. C 59,02, H 8,89, N 8,57.

## Literatur

- <sup>1</sup> U. Wannagat, H. Bürger und F. Höfler, Mh. Chem. **99**, 1198 (1968).
- <sup>2</sup> U. Klingebiel und A. Meller, Chem. Ber. **109**, 2430 (1976).
- <sup>3</sup> U. Wannagat und D. Labuhn, Mh. Chem. **104**, 1453 (1973).
- <sup>4</sup> U. Wannagat, Chem. Ztg. **97**, 105 (1973).
- <sup>5</sup> W. Fink, Angew. Chem. **803**, 78 (1966).
- <sup>6</sup> U. Klingebiel und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 27 (1977).
- <sup>7</sup> U. Klingebiel und A. Meller, Z. Naturforsch. **32 b**, 537 (1977).
- <sup>8</sup> U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. Organomet. Chem. **7**, 203 (1967).
- <sup>9</sup> U. Klingebiel, H. Hluchy und A. Meller, Chem. Ber. **111**, 906 (1978).