

**Disilatetraza-spiro[3.4]octane und
Disilahexaza-dispiro[4.1.4.1]dodecane**

Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, 149. Mitt.¹

Gerd Eisele², Horst Autzen und Ulrich Wannagat*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 14. Februar 1978. Angenommen 1. März 1978)

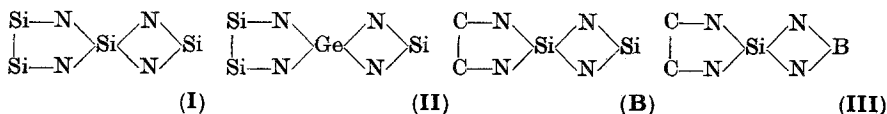
Disilatetraza-spiro[3.4]octanes and Disilatetraza-dispiro[4.1.4.1]dodecanes. Silicon-nitrogen compounds, 149

Synthesis of the spirane systems **B** and **C** (scheme 1) was achieved for the first time, starting with bis(alkylamino)substituted 1,3-diaza-2-sila-cyclopentanes **A**, via reactions 1-3. Properties, analytical and structural data of the new compounds **A 1—5**, **B 1—5** and **C 2** are given.

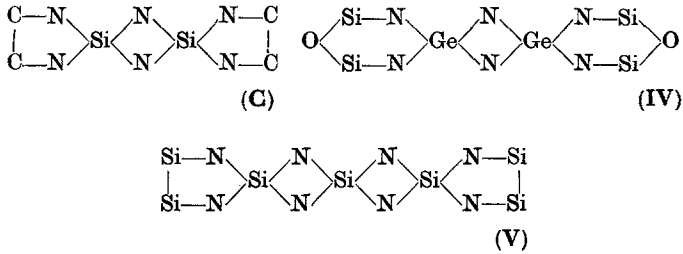
Einführung

Im Verlaufe ausgedehnter Untersuchungen über Spirosilazane haben wir die [3.4]-Spirosysteme **I—III** und **B**

sowie die [4.1.4.1]-, [5.1.5.1]- und [4.1.1.4.1]-Di- bzw. Trispirosysteme, **C**, **IV** bzw. **V**, alle mit viergliedrigen Ringteileinheiten,



synthetisieren können. Über **I**³, **II**⁴ und **V**⁵ wurde bereits berichtet. **B** und **C** sind Gegenstand der vorliegenden Veröffentlichung.

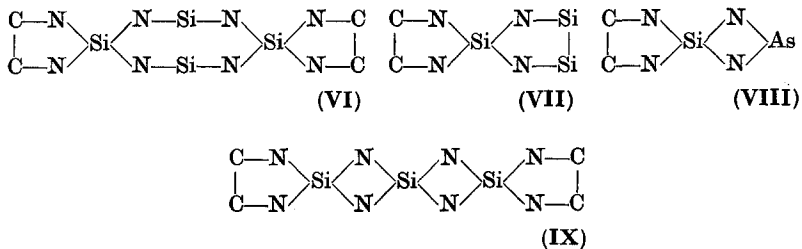


Ergebnisse und Diskussion

Darstellung

Die Reaktionswege zu den neuen Spirosystemen **B** und **C** sind in Schema 1 zusammengefaßt. Ausgangspunkt waren *N,N'*-disubstituierte Ethylendiamine⁶ ($R = Me, SiMe_3$), die in bekannter Weise⁷ mit $SiCl_4$ zu den 2,2-Dichlor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentanen (**Aa**) weiterreagierten (Rk. a). Das Derivat **Aa 1** mit $R = CH_3$ war zuvor noch nicht beschrieben. Die Aminierung in Position 2 (Rk. 1) zu den 2,2-Bis(alkylamino)derivaten **A 1—5** bereitete keine Schwierigkeiten; die Ausbeuten lagen bei 60—75%.

Nach Metallierung mit Butyllithium reagierten diese **A 1—5** bei etwa 50facher Verdünnung in Petrolether/Tetrahydrofuran gemäß Rk. (2 a, b) mit Dimethyldichlorsilan in Ausbeuten von 30—50% eindeutig zu den [3.4]-Spiranen **B 1—5**. Die nicht immer leichte Vierringbildung eines Cyclodisilazans läuft hier bevorzugt ab, das gleichzeitig mögliche Achtringsystem in einem Dispirosilazan **VI** wird so nicht erhalten. Während in analoger Weise mit Phenyldichlorboran an Stelle von Dimethyldichlorsilan das Spiran **III**⁸ und mit 1,2-Dichlordisilanen das Spiran **VII**⁹ entstand, ließ sich bisher weder mit $AsCl_3$ ein analoges Spiran **VIII** noch mit $SiCl_4$ ein zu **V** analoges Trispiran **IX** aus den Reaktionsansätzen isolieren.



Dagegen führte die Umsetzung von **A 1** und **A 3** mit dem Vorläufer **Aa 1** über dessen funktionellen $SiCl_2$ -Teil nach Rk. (3 a, b) zu den zuvor

Schema 1. Zur Darstellung der [3.4]-Spiro- und [4.1.4.1]-Dispirosilazane **B** und **C**

$Me = Methyl, Et = Ethyl, Pr = Propyl$

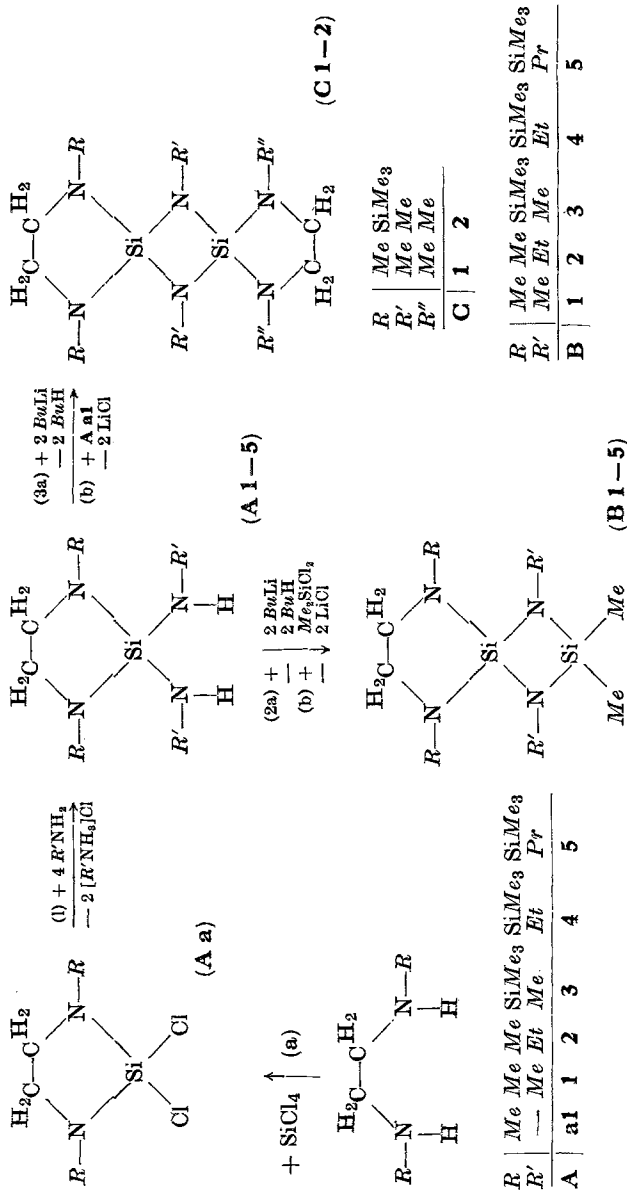


Tabelle 1. *Physikalische Daten der neu dargestellten Verbindungen*

Nr.	Schmp [°C]	Sdp. [°C]	Sdp. [Torr]	n_D^{20}	D_4^{20} [g · ml ⁻¹]	ber.	MR_L gef.	ber.	MR_E gef.	Δ	Ausbeute Rk. %	
A 1		45	4	1,4566	0,9545	49,58	49,70	261,1	253,9	-7,2	1	62
2		69	7	1,4537	0,9215	58,86	59,44	302,3	294,2	-8,1	1	73
3		75	0,2	1,4561	0,9229	86,26	85,62	430,3	423,2	-7,1	1	64
4		79	0,25	1,4569	0,9105	95,53	95,31	471,5	464,3	-7,2	1	59
5		82	0,08	1,4558	0,8945	104,8	105,4	512,7	506,3	-6,4	1	62
B 1	+7	46	3	1,4526	0,9367	65,44	66,45	348,1	334,8	-13,3	2	47
2		80	8	1,4512	0,9185	74,72	75,81	389,3	375,2	-14,1	2	30
3	20	87	0,25	1,4619 ^a	0,9349 ^a	102,1	102,0	517,3	507,0	-10,3	2	41
4	+1	89	0,1	1,4658	0,9281	111,4	111,2	558,1	549,4	-8,7	2	49
5		91	0,1	1,4679	0,9311	120,7	120,3	599,7	591,4	-8,3	2	26
C 1	138										3	4
2	89										3	30

^a Unterkühlte Schmelze.

nicht bekannten Dispiranen **C1**—**2**, allerdings in nur unbefriedigender Ausbeute. Eine Optimierung der Ausbeuten aller Reaktionen (1—3) wurde nicht mehr angestrebt.

Eigenschaften

Die 2,2-Bis(alkylamino)-1,3-diaza-2-sila-cyclopentane **A** fielen als wasserklare Flüssigkeiten mit leichtem Amingeruch an. Sie sind mit gebräuchlichen inerten organischen Lösungsmitteln mischbar und lassen sich im Feinvakuum unzersetzt destillieren. Gegen Feuchtigkeit nur mäßig empfindlich, werden sie von Säuren rasch zersetzt. Ihre Siedepunkte, Brechungsindizes und Dichten sind in Tab. 1 niedergelegt.

Auch die dargestellten 1,3,5,8-Tetraza-2,4-disila-spiro[3.4]octane **B** erwiesen sich als farblose, im Feinvakuum destillierbare Flüssigkeiten. Mit symmetrischen Substituenten *R* bzw. *R'* erstarren sie kurz unterhalb Raumtemperaturen. Sie lösen sich leicht in inerten organischen Solventien und sind nicht merklich hydrolyseempfindlich. Einige physikalische Daten finden sich in Tab. 1.

Die beiden 1,4,6,8,11,12-Hexaza-5,7-disila-dispiro[4.1.4.1]dodecane **C1** und **C2** bilden nadelförmige, farblose Kristalle mit relativ hohen Schmelzpunkten (138 bzw. 89°C) aus. Sie lösen sich gut in inerten organischen Solventien. **C1** ist recht hydrolyseempfindlich: schon kurzzeitige Luftwirkung genügt, die Kristalle zu trüben, sie stark nach Methylamin riechen und unlöslich (in CCl_4 , C_6H_6 , *PE*) werden zu lassen. **C2** ist nicht so empfindlich, doch erweichen die Kristalle bei längerem Stehenlassen bei 20° in Ampullen schmalzartig.

Strukturbeweise

Die für fast alle Verbindungen durchgeführte *totale Elementaranalyse* bestätigte in Einklang mit den *Molmassebestimmungen* (ebullioskopisch, kryoskopisch, massenspektroskopisch) die in Tab. 2 angegebenen Summenformeln. Die über Brechungsindex und Dichte ermittelten *Molrefraktionen* nach *Lorentz-Lorenz* (MR_L) waren in guter Übereinstimmung mit den aus Bindungsincrementen berechneten Werten, während die nur über Brechungsindizes bestimmten Molrefraktionen nach *Eisenlohr* (MR_E) strukturabhängige geringe Abweichungen ergaben [—7 (1) für **A**, —13,5 für **B** mit $R = \text{Me}$, —9 (1) mit $R = \text{SiMe}_3$]. Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ entsprachen in Lage, Zahl und Intensität der Signale allen Erwartungen (Tab. 3). Die Methylamino-gruppe in **A3** ergibt in Methylenchlorid keine Dublettaufspaltung des NCH_3 -Signals mehr (wohl aber in Benzol); ein Effekt, der ganz allgemein bei Si—NH— CH_3 -Fragmenten zu beobachten ist¹¹. Über-

Tabelle 2. Elementaranalytische Daten der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Summenformel	%C		%H		%N		%Si		Molmasse		Massenspektrum M+ BP
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
Aa 1	$C_4H_{10}Cl_2N_2Si$	25,95	26,7	5,44	6,2	15,13	14,7	15,17	15,0	185,13	—	—
A 1	$C_8H_{16}N_4Si$	41,34	40,7	10,41	10,2	32,14	—	16,11	16,1	174,32	—	—
2	$C_8H_{22}N_4Si$	47,48	47,5	10,96	10,5	27,68	—	13,88	13,5	202,38	205 ^a	45
3	$C_{10}H_{30}N_4Si_3$	41,33	41,1	10,40	10,5	19,28	18,9	28,99	28,9	290,64	292 ^a	40
4	$C_{12}H_{34}N_4Si_3$	45,23	45,0	10,75	10,5	17,58	—	26,44	26,5	318,69	320 ^a	93
5	$C_{14}H_{38}N_4Si_3$	48,50	48,3	11,05	10,9	16,16	16,0	24,30	25,2	346,74	339 ^c	—
B 1	$C_8H_{22}N_4Si_2$	41,69	41,9	9,62	9,6	24,31	23,8	24,37	23,8	230,47	233 ^a	230
2	$C_{10}H_{26}N_4Si_2$	46,46	46,3	10,14	10,0	21,67	21,5	21,73	21,5	258,52	262 ^b	243
3	$C_{12}H_{34}N_4Si_4$	41,56	41,8	9,88	9,9	16,16	—	32,40	32,3	346,78	342 ^b	331
4	$C_{14}H_{38}N_4Si_4$	44,86	44,5	10,22	10,1	14,95	—	29,97	30,1	374,83	368 ^b	359
5	$C_{16}H_{42}N_4Si_4$	47,70	47,7	10,51	9,3	13,91	14,2	27,89	27,2	402,88	400 ^a	373
C 1	$C_{10}H_{26}N_6Si_2$	41,92	40,9	9,15	8,8	29,33	—	19,60	—	286,53	—	286
2	$C_{14}H_{38}N_6Si_4$	41,74	42,0	9,51	9,7	20,86	20,7	27,89	27,0	402,84	—	402

^a Ebullioskop. in Diethylether, ^b kryoskop., ^c ebullioskop. in Benzol.

Tabelle 3. Protonenresonanzspektren der neu dargestellten Verbindungen

 Chemische Verschiebungen in τ [ppm], relative Intensitäten in Klammern, S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quartett, M = Multiplett

Nr.	Lösungs- mittel	innerer Standard	N—CH ₂ —C Ring	N—CH ₂ —C Kette	N—CH ₃	C—CH ₂ —C	C—CH ₃ —C	Si(CH ₃) ₂	Si(CH ₃) ₃	J_{HCC} [Hz]
A1		C ₆ H ₆	6,95 S (4)		7,33 S (6) 7,47 D (6)					6,0 7,0 ± 0,5
2		C ₆ H ₆	6,97 S ^a	7,06 M ^a	7,33 S ^a		8,88 T (6)			6,4
3	CCl ₄	C ₆ H ₆	7,03 S (4)		7,60 D (6)			9,81 S (18)		
		CH ₂ Cl ₂	7,03 S (4)		7,60 S (6)			9,95 S (18)		
4		CH ₂ Cl ₂	7,00 S (4)	7,30 M (4)			8,93 T (6)	9,85 S (18)		
5		C ₆ H ₆	6,98 S (4)	7,26 M (4)			9,03 T (6)	9,73 S (18)		
		CH ₂ Cl ₂	7,00 S (4)		7,45 S (6)		9,83 S (6)			
B1					7,53 S (6)					
					7,43 S ^b					
					7,44 S (6)					
2		CH ₂ Cl ₂	6,97 S ^b	7,15 Q ^b			8,90 T (6)	9,72 S (6)	9,76 S (24)	7,0 ± 0,5
3		C ₆ H ₆	7,01 S (4)							
4		C ₆ H ₆	7,03 S ^c	7,08 Q ^c						
5		CH ₂ Cl ₂	7,00 S (4)	7,28 T (4)				8,86 T (6)	9,73 S ^d	7,5 ± 0,5
C1	CCl ₄	C ₆ H ₆	6,90 S (8)					9,12 T ^e	9,80 S ^f	7,5 ± 0,5
					7,28 S (12)					
2		C ₆ H ₆	6,77 S		7,49 S (6)					
			6,82 S (8)		7,05 S (6)					
					7,23 S (6)					
									9,53 S (18)	

^a $\Sigma a = (14)$, ^b $\Sigma b = (14)$, ^c $\Sigma c = (8)$, ^d $\Sigma d = (24)$, ^e $\Sigma e = (10)$, ^f $\Sigma f = (24)$.

raschend ist die niedrige Signallage für SiCH_3 und NCH_3 in **C2**; wir wissen sie nicht zu deuten. In den *Massenspektren* (Tab. 2) ist in allen Verbindungen der Molpeak zu erkennen. Bei allen **B** und **C** tritt daneben der ($M^+ - 15$)-Peak auf; er ist zugleich bei den meisten der Basispeak. Nur in **B5** bildet sich dieser durch Abspaltung eines C_2H_5 -Fragments am Propylsubstituenten unter Ausbildung eines stabilen $\dots\text{Si}_2\text{N}^\oplus = \text{CH}_2$ -Ions. *Infrarotspektren* (im Bereich $3500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen) wurden nur qualitativ für Gruppennachweise herangezogen. Es fanden sich als charakteristische Banden die νNH in **A2-4** bei 3420 ± 10 , die δSiCH_3 in **A3-4** und **B3-5** bei $1250 - 55$, in **C2** bei 1240 , zwei νNC in **A2-4**, **B1-5** und **C2** bei 1110 ± 10 sowie 1080 , die $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ in **A3-4**, **B1-5** sowie **C2** bei $950 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Von den für — allerdings vornehmlich N,N' -bis(silyl)substituierte — Cyclodisilazansysteme charakteristischen $\omega_1 - \omega_6$ -Schwingungen¹² fanden sich bei **B3-5** und **C2** die ω_1 bei 1015 ± 5 , die ω_2 bei 890 ± 30 und die ω_3 bei $775 - 780 \text{ cm}^{-1}$ wieder.

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für Sachbeihilfen, der Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen.

Experimenteller Teil

1,3-Diaza-2-sila-cyclopentan (A)-Derivate

1,3-Dimethyl-2,2-dichlor- (Aa 1)

(Rk. a): Zu einer aus $37,15 \text{ g}$ ($0,42 \text{ mol}$) N,N' -Dimethylethylendiamin in 250 ml Petrolether ($50/70^\circ\text{C}$) (= *PE*) durch Zusatz von 361 g 15proz. Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (= $0,84 \text{ mol}$) wie üblich bereiteten Suspension des Dilithiumderivates tropfen bei -15°C langsam $71,5 \text{ g}$ ($0,42 \text{ mol}$) SiCl_4 in 1000 ml *PE*. Unter Weiterrühren läßt man innerhalb 12 h auf Raumtemperatur kommen, filtriert, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und läßt den Rückstand im Kühlschrank kristallisieren. Das feste Produkt wurde zur Reinigung einer Vakuumdestillation unterworfen. Die Ausbeute an **Aa 1** betrug 48 g (62%).

Aa 1 fällt in sehr weichen, niedrigschmelzenden Kristallen an, die bei $67^\circ\text{C}/4 \text{ Torr}$ sieden. Sie sind sehr hydrolyseempfindlich, rauchen stark an der Luft und lösen sich sehr leicht in *PE* und Benzol. Neben der Elementaranalyse (Tab. 2) diente das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zum Konstitutionsbeweis [in Benzol 2 Singulets bei $\tau = 7,61$ (NCH_3) und $7,26$ (NCH_2) ppm im Verhältnis 3:2].

1,3-Bis(methyl- bzw. trimethylsilyl)-2,2-bis(alkylamino)- (A1-5)

(Rk. 1): Zu einem geringen Überschuß ($1,35 \text{ mol}$) an Alkylamin $R\text{N}H_2$ ($R' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) in Mischung mit $250 - 300 \text{ ml}$ *PE* tropfen $0,3 \text{ mol}$ des 2,2-Dichlorderivats **Aa** in $150 - 200 \text{ ml}$ *PE* bei -60 bis -80° ($R' = \text{Me}, \text{Et}$) bzw. bei 0°C ($R' = \text{Pr}$). Es fällt sofort Alkylammoniumchlorid aus. Nach beendeter Zugabe rührt man noch $1 - 3 \text{ h}$ bei tiefer Temperatur und dann unter

langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur etwa 12 h weiter. Filtrieren, Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum der Wasserstrahlpumpe und 1—2malige frakt. Dest. des Rückstandes im Ölpumpenvakuum führten zu den Derivaten **A 1—5**. Die jeweiligen Ausbeuten finden sich in Tab. 1.

5,8-Bis(methyl bzw. trimethylsilyl)-1,3-dialkyl-2,2-dimethyl-1,3,5,8-tetraza-2,4-disila-spiro[3.4]-octane (B 1—5)

(Rk. 2)¹⁰: Aus 0,05 mol **A 1—5** in 400—500 ml *PE* (**A 5** 200) bildet sich durch Zutropfen von 43 g Butyllithiumlösung (wie oben) sofort das weiße Dilithiumderivat von **A**. Zur vollständigen Umsetzung erwärmt man 2 h unter Rückfluß und tropft dann 0,25 mol Dimethyldichlorsilan, in 100—150 ml *PE* gelöst, dem 10—30% *THF* zugesetzt sind, bei Raumtemperatur bzw. leichter Kühlung (**A 2** 0°, **A 4** — 15°C) zu. Die teilweise vorliegenden Suspensionen lösen sich bei der Chlorsilan/Solvens-Zugabe anfangs klar auf; ungefähr nach Zugabe der halben Menge erfolgt erneut Trübung unter LiCl-Abscheidung. Man läßt etwa einen halben Tag weiterrühren, erhitzt dann 1 h zum Sieden, zieht den Hauptteil des Lösungsmittels im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ab, filtriert über eine 1 cm dicke Schicht von Na₂SO₄ und entfernt dann das restliche Lösungsmittel. Zweimalige frakt. Dest. des Rückstandes im Ölpumpenvakuum über eine *Vigreux*-Kolonne ergibt schließlich **B 1—5** in Ausbeuten von 30—50% (Tab. 1).

1,4-Bis(methyl bzw. trimethylsilyl)-6,8,11,12-tetramethyl-1,4,6,8,11,12-hexaza-5,7-disila-dispiro[4.1.4.1]dodecane (C 1—2)

(Rk. 3)¹⁰: 0,05 mol **A 1** bzw. **A 3** werden in 400—500 ml *PE* wie zuvor mit 43 g Butyllithiumlösung metalliert. Dazu tropft man unter Eiskühlung langsam und unter Rühren 9,25 g (0,05 mol) **Aa 1** in 100 ml *PE*. Halbtägiges Weiterrühren bei 20°C, kurzes Rückflußerhitzen, Filtrieren über eine Schicht Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum schließen sich an. Gegen Ende setzt Kristallisation ein. Eventuell mehrmaliges Umkristallisieren aus *PE* unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß führt in schlechter Ausbeute (0,6 g; 4%) zu **C 1**, in mäßiger (6,1 g; 30%) zu **C 2**. Auf weitere Reaktionsprodukte wurden die Ansätze nicht untersucht.

Aus einem analog mit **A 3** und **Aa** ($R = \text{SiMe}_3$) durchgeführten Ansatz konnte ein erhofftes **C** mit $R, R' = \text{SiMe}_3$, $R' = \text{Me}$ nicht isoliert werden.

Literatur

148. Mitt.: *U. Wannagat* und *G. Eisele*, *Mh. Chem.* **109**, 1059 (1978).
- Mit Auszügen aus der Dissertation *G. Eisele*, *Techn. Univ. Braunschweig*, 1978.
- M. Schlingmann* und *U. Wannagat*, *Z. anorg. allg. Chem.* **429**, 74 (1977).
- R. Seifert* und *U. Wannagat*, *Z. anorg. allg. Chem.* **439**, 90 (1978).
- M. Schlingmann* und *U. Wannagat*, *Z. anorg. allg. Chem.* **419**, 108 (1976).
- F. A. Henglein* und *K. Lienhard*, *Makromol. Chem.* **32**, 218 (1959).
- D. Kummer* und *E. G. Rochow*, *Z. anorg. allg. Chem.* **321**, 21 (1963).
- U. Wannagat* und *G. Eisele*, in Vorbereitung.
- U. Wannagat* und *G. Eisele*, *Z. Naturforsch.* **33 b**, 471 (1978).
- Einzelangaben siehe ².
- D. Schmid*, *M. Schlingmann* und *U. Wannagat*, *Z. anorg. allg. Chem.* **419**, 32 (1976).
- H. Bürger*, *E. Bogusch* und *P. Geymayer*, *Z. anorg. allg. Chem.* **349**, 124 (1967).