

Cyclodisilazane mit verschiedenen Substituenten an allen vier Ringgliedern

Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 155. Mitt.¹

Ulrich Wannagat* und Siegbert Klemke²

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

(Eingegangen 18. Dezember 1978. Angenommen 22. Dezember 1978)

Cyclodisilazanes With Different Substituents on the Four Ring Members

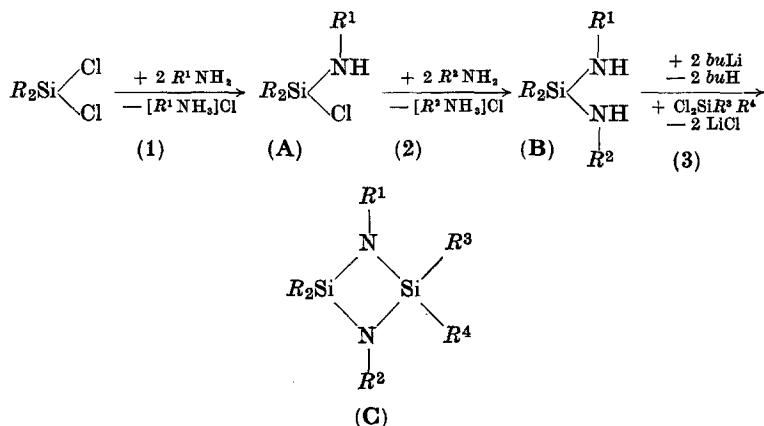
Cyclodisilazanes **C 1-8** as well as open chained aminodisilazanes **E 1-2** with different substituents on each unit of the framework were synthesized according to Equ. (1)-(3) and (6)(a)-(d) respectively. In the case of Equ. (4) a spiro[3.3]trisolatetrazane **D 1** was formed instead of **C 9**. Eleven novel compounds of the three classes of substances are described in their properties (Tab. 1) and confirmed in their constitution by elemental analysis, nmr and mass spectra (Tab. 2-3).

(Keywords: Cyclodisilazanes; Spiro[3.3]trisolatetrazanes)

1. Synthesewege

In Fortführung von Untersuchungen zum linearen Aufbau von Silicium-Stickstoff-Ketten oder -Ringern ($\text{Si} \rightarrow \text{SiN} \rightarrow \text{SiNSi}$ bzw. $\text{NSiN} \rightarrow \text{SiNSiN}$), wobei wir für jeden hinzukommenden Baustein neuartige Substituenten an Si oder N wählen^{1,3}, berichten wir über die Synthese von Cyclodisilazanen mit verschiedenen Substituenten an jedem Ringglied sowie über ein analoges viergliedriges — offenkettiges — Aminodisilazan.

Die Darstellung der Cyclodisilazane erfolgte nach dem allgemeinen Schema



Über die Stufen **A** und **B** wurde bereits berichtet¹. Folgende Variationen ließen sich mit Ausbeuten um 50 (± 10)% in der letzten Stufe [Rk. (3)] durchführen:

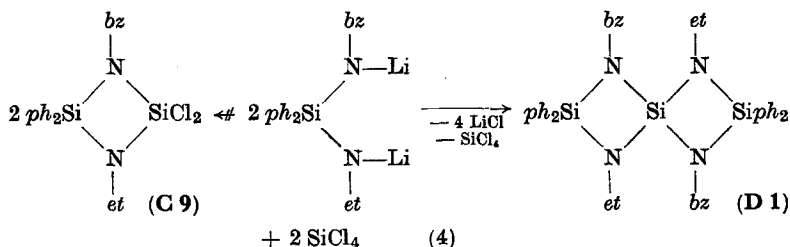
<i>R</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>me</i>	<i>me</i>
<i>R</i> ¹	<i>bz</i>	<i>chx</i>	<i>bz</i>	<i>bz</i>	<i>chx</i>	<i>bz</i>	<i>chx</i>	<i>chx</i>
<i>R</i> ²	<i>et</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>et</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>chx</i>
<i>R</i> ³	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	Cl	Cl
<i>R</i> ⁴	<i>vi</i>	<i>vi</i>	<i>vi</i>	<i>et</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	Cl	Cl

C	1	2	3	4	5	6	7	8
Ausb.	40	55	46	42	60	62	59	12%

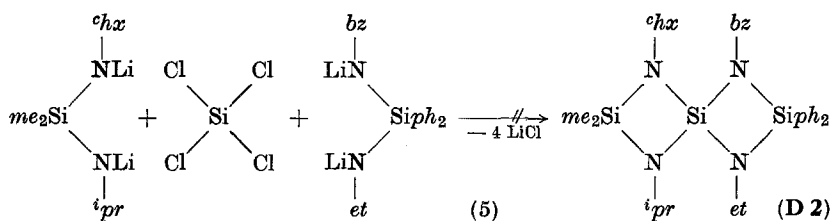
me = Methyl, *et* = Ethyl, *i**pr* = Isopropyl, *n**bu* = *n*-Butyl, *vi* = Vinyl, *bz* = Benzyl, *chx* = Cyclohexyl, *ph* = Phenyl⁴.

Bei der Darstellung des Cyclodisilazans **C7** aus zweifach metalliertem *me*₂Si(NH^{*chx*})(NH^{*i**pr*}) (**B7**) und SiCl₄ hatte sich als Nebenprodukt (mit 12% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes SiCl₄) das symmetrische **C8** gebildet.

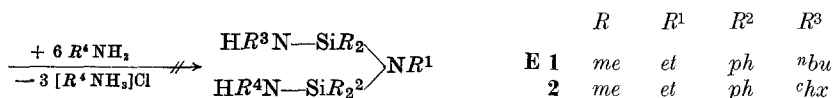
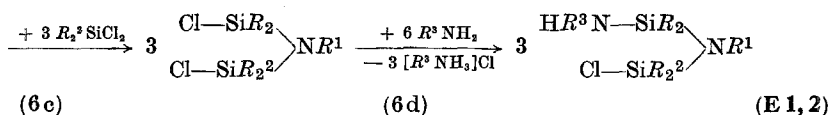
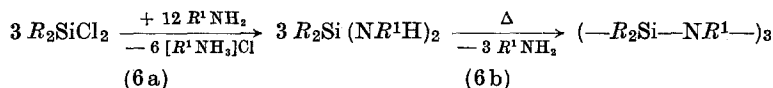
Versuche, ein **C7**-Analogon **C9** mit *R* = *ph*, *R*¹ = *bz*, *R*² = *et* und *R*³, *R*⁴ = Cl aufzubauen, führten nur zu einem Spiro[3.3]trisolatetrazan **D1**, selbst bei einem 1:1-Verhältnis der Reaktionspartner:



Überlegungen, in ähnlicher Reaktionsführung zu einem Spiro-[3.3]silazan **D 2** mit sechs verschiedenen Substituenten zu gelangen, ließen sich nicht realisieren: stets wurden nur Produktgemische erhalten, aus denen sich bestenfalls **D 1** isolieren ließ.



Der Weg zu einem offenkettigen SiNSiN-Gerüst mit verschiedenen Substituenten an jedem Kettenglied verlief nicht stufenweise, sondern in der Abfolge Si → NSiN → (NSi)₃ → SiNSi → SiNSiN. Dessen Überführung in ein fünfgliedriges System NSiNSiN mit fünf verschiedenen Substituenten gelang bisher leider nicht in Form reiner, isolierbarer Produkte.



2. Eigenschaften und Strukturbeweise

Alle Cyclosilazane **C** lassen sich im Feinvakuum ohne erkennbare Zersetzungserscheinungen destillieren. **C 1—4, 7** fallen dabei als klare, farblose Flüssigkeiten an, **C 5** kristallisiert sofort nach der Destillation, **C 6** erst nach einiger Zeit im Kühlschrank aus. Der Schmelzpunkt des symmetrischen **C 8** (gleiche N-Substituenten) liegt im Gegensatz zu den knapp über Zimmertemperatur schmelzenden **C 5** und **6** erstaunlich hoch. Während **C 1—6** kaum hydrolyseempfindlich sind, reagieren die Cl-haltigen **C 7—8** lebhaft mit Wasser oder Methanol. Alle lösen sich gut

in inerten organischen Lösungsmitteln. Schmelz- und Siedepunkte sowie Brechungsindices und Dichten der einzelnen Verbindungen können aus Tab. 1 ersehen werden.

Das farblos-kristalline, bei 124°C schmelzende Spiro[3.3]trilatetrazan **D1** besitzt ähnliche Eigenschaften wie **C5—6**. Seine offensichtliche Stabilität — im Gegensatz zu während der Synthese konkurrierenden Verbindungen [vgl. Rk. (4)] — wird durch den Molpeak als Basispeak im Massenspektrum bestätigt.

Tabelle 1. *Physikalische Daten der neu dargestellten Verbindungen*

Lfd. Nr.	Schmp., [°C]	Sdp.,		n_D^{20}	D_4^{20} [g · ml ⁻¹]	MR_E		MR_L	
		[°C]	[Torr]			ber.	gef.	ber.	gef.
C1		104	4	1,5003	0,9464	419,9	414,9	85,12	85,98
2		98	3	1,4728	0,9121	421,1	416,2	86,56	86,88
3		118	5	1,4970	0,9396	440,5	435,0	89,76	90,49
4		122	5	1,4952	0,9351	441,7	437,5	90,12	90,96
5	38	170	0,3						
6	23	161	0,05						
7		98	0,08	1,4783	1,0713	465,8	460,4	81,48	82,33
8	99								
D1	124								
E1		142	0,05	1,5397	1,0352	602,2	601,1	117,3	118,5
2	32	183	0,2						

Die offenkettigen Aminodisilazane **E1** und **2** sind ebenfalls im Feinvakuum destillierbar, erleiden dabei aber bereits teilweise zersetzende Umlagerungen. Ihre Konsistenz ist eher zähflüssig, und nur **E2** erstarrt nach längerem Stehen im Kühlschrank zu einer schmalzartig-weißen Masse. Sie lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln. Die SiCl-Einheit ist der Nachbarschaft der beiden Phenylreste und der Aminosilylgruppe wegen so reaktionsträge, daß **E1** und **2** kaum hydrolyseempfindlich sind, sich aber auch nicht mehr mit Aminen (Propyl-, Isopropyl-, Benzylamin) zu fünfgliedrigen NSiNSiN-Gerüsten umsetzen lassen.

Die Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen der Substanzklassen **C**, **D** und **E** wird durch die totale Elementaranalyse (Tab. 2), ihre Molekülgröße durch kryoskopische und ebullioskopische Molmassenbestimmungen (Tab. 2), die Molrefraktionen nach *Lorentz-Lorenz* (MR_L) und nach *Eisenlohr* (MR_E) (Tab. 1) sowie die Molpeaks im Massenspektrum (Tab. 1) bestätigt.

Tabelle 2. Elementaranalytische Daten der neu dargestellten Verbindungen

Lfd. Nr.	Summenformel	Molmasse		%C		%H		%N		%Si		%Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
C1	$C_{14}H_{24}N_2Si_2$	276,53	273 ^a	60,81	60,27	8,75	9,02	10,13	10,06	20,31	20,19	—	—
2	$C_{14}H_{30}N_2Si_2$	282,58	286	59,51	58,76	10,70	10,85	9,91	9,97	19,88	18,85	—	—
3	$C_{15}H_{26}N_2Si_2$	290,56	284	62,01	60,98	9,02	9,21	9,64	9,62	19,33	19,56	—	—
4	$C_{15}H_{28}N_2Si_2$	292,58	299	61,58	60,82	9,65	9,53	9,57	9,44	19,20	20,06	—	—
5	$C_{22}H_{32}N_2Si_2$	380,69	375	69,41	68,61	8,47	8,55	7,36	7,34	14,76	13,81	—	—
6	$C_{24}H_{30}N_2Si_2$	402,69	398	71,59	70,84	7,51	7,51	6,96	6,85	13,95	13,54	—	—
7	$C_{11}H_{24}Cl_2N_2Si_2$	311,41	310	42,43	42,85	7,77	7,99	8,99	9,32	18,04	17,53	22,77	22,72
8	$C_{14}H_{28}Cl_2N_2Si_2$	351,47	375	47,84	48,25	8,03	8,10	7,97	7,70	15,98	15,54	20,17	19,75
D1	$C_{42}H_{44}N_4Si_8$	689,11	664 ^a	73,20	72,38	6,44	6,40	8,13	8,33	12,23	12,10	—	—
E1	$C_{20}H_{31}ClN_2Si_2$	391,11	374	61,42	61,53	7,99	7,61	7,17	6,73	14,36	14,78	9,06	8,48
2	$C_{22}H_{33}ClN_2Si_2$	417,15	404	63,35	62,68	7,97	8,31	6,72	6,40	13,47	13,71	8,49	8,55

^a Ebullioskop. in Ether; ^b Molpeak im Massenspektrum; ^c Basispeak im MS; ^d kryoskop. in Benzol.

Tabelle 3. *Protonenresonanzspektren der neu dargestellten Verbindungen*
 (Chemische Verschiebungen in τ [ppm], relative Intensitäten in Klammern. Lösungsmittel und innerer Standard CH_2Cl_2 , im Gemisch mit CCl_4 bei **C7**, **8**, **E2**, mit CDCl_3 bei **D1**; * bezogen auf J; ** überlagert mit NH)

Lfd. Nr.	C_6H_5	CHCH_2	$\text{N}-\text{CH}_x-\text{C}$	$\begin{matrix} \text{C}-\text{CH}_x-\text{C} \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{matrix}$	$\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{Si}-\text{CH}_3$	$J_{\text{HCHH}} [\text{Hz}]$
C1	2,58	S (5)	3,52—4,18 M (3) 5,88 6,98	S (2) Q* (2)	8,78 T* (3)	9,58 S (3) 9,68 S (6)	7
2			3,64—4,30 M (3) 6,55—7,00 7,05—7,45	M (1) M (1)	8,95 D* (6)	9,65 S (3) 9,73 S (6)	6
3	2,60	S (5)	3,58—4,20 M (3) 5,92 6,36—6,85	S (2) M (1)	8,80 D* (6)	9,58 S (3) 9,68 S (6)	6
4	2,60	S (5)	5,93 6,38—6,85	S (2) M (1)	8,78 D* (6)	9,68 S (6) 9,72 S (3)	6
5	2,00—2,85	2 M (10)	7,10 6,80—7,35	Q* (2) M (1)	8,98 T* (3)	9,52 S (6)	7
6	2,00—2,80 2,69	2 M (10) S (5)	5,94 6,28—6,78	M (1) M (1)	8,87 D* (6)	9,58 S (6)	6
7			6,35—6,85 6,85—7,32	M (1) M (1)	8,75 D* (6)	9,62 S (6)	7
8			6,88—7,45	M (2)	9,62 S (6)		
D1	1,88—2,65 2,72	2 M (20) S (10)	5,82 6,88	S (4) Q* (4)	8,88 T* (6)		8
E2	2,03—2,70	2 M (10)	7,08 6,75—7,35	Q* (2) M (1)	8,95 T* (3)	9,53 S (6)	7
					7,97—9,17** M (11)		

Der strukturelle Aufbau der einzelnen Baueinheiten ergibt sich widerspruchsfrei aus den Protonenresonanzspektren (Tab. 3). Wie sauber getrennt die einzelnen Signalgruppen selbst bei vier verschiedenen Substituenten am Cyclodisilazangerüst voneinander liegen, geht aus Abb. 1 hervor.

Einen weiteren Beweis für die Struktur liefern die Basispeaks der Massenspektren (Tab. 2). Sie lassen sich zurückführen auf $M^+ - \text{CH}_3$ bei **C1**, **3**, **4**, **6** und auf $M^+ - [(\text{CH}_2)_3 + \text{H}]$ bei den *N*-Cyclohexylderivaten **C2**, **5**, **7** und **8**.

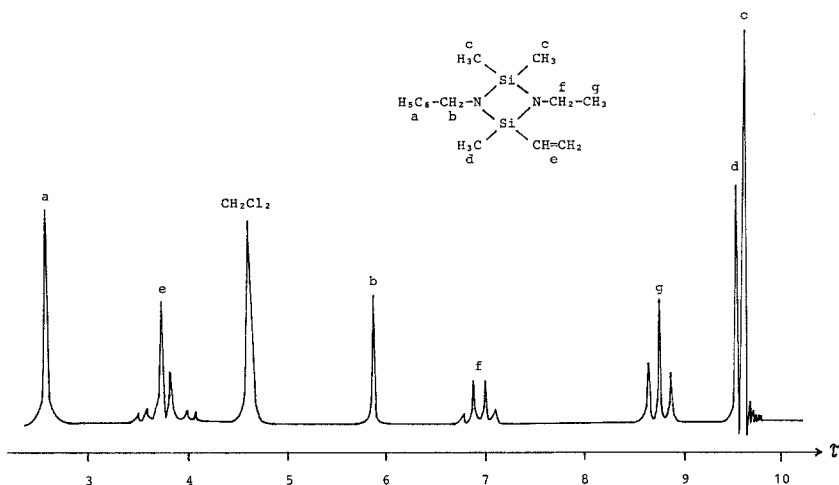


Abb. 1. Protonenresonanzspektrum von **C1**

3. Experimenteller Teil

Cyclodisilazane **C1**–**8**

Zu 0,1 mol unsymmetrischem Bis(organylamino)silan **B1**–**5** in 200 ml Petrolether (50/70 °C) (= *PE*) tropfen 0,2 mol (86 g) einer 15proz. Butyllithiumlösung in *n*-Hexan. Nach beendeter Butanentwicklung erwärmt man 2 h unter Rückfluß, fügt nach Abkühlen 500 ml *PE* [bei Rk. (3 g) 700 ml] und 50 ml *THF* bei und tropft unter Eiskühlung und starkem Rühren 0,1 mol des Dichlorsilans $R^3R^4\text{SiCl}_2$ (**F1**–**4**) in 100 ml *PE* hinzu. Nach 16 h Weiterrühren bei 20 °C und kurzem Rückflußerhitzen wird vom ausgefallenen LiCl filtriert (Umkehrfritte mit 3–4 cm hoher Na_2SO_4 -Schicht), das Lösungsmittel im Vakuum der Wasserstrahlpumpe abgezogen und der leicht gelbe bis rötliche Rückstand zweimal fraktionierend im Ölpumpenvakuum über eine *Vigreux*-Kolonnen destilliert.

C8 kristallisiert aus dem nach Abdestillieren von **C7** verbliebenen Rückstand des Reaktionsansatzes 3 g und dessen Aufnahme in *PE* im Kühlschrank innerhalb einiger h in weißen Nadeln aus.

Tabelle 4. Einsatz [in g] an **B 1—5** und **F 1—4** bei den Reaktionen (3) (a)—(g) zur Darstellung der Cyclo-disilazane **C 1—8** (mit Ausbeuten in g)

Rk. (3)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
B	1	2	3	3	4	5	2
<i>R</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>		<i>ph</i>	<i>ph</i>	
<i>R</i> ¹	<i>bz</i>	<i>chx</i>	<i>bz</i>		<i>chx</i>	<i>bz</i>	
<i>R</i> ²	<i>et</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>i</i> <i>pr</i>		<i>et</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	
<i>g</i>	20,8	21,4	22,2		32,5	35,0	
F	1	1	1	2	3	3	4
<i>R</i> ³	<i>me</i>			<i>me</i>	<i>me</i>		Cl
<i>R</i> ⁴	<i>vi</i>			<i>et</i>	<i>me</i>		Cl
<i>g</i>	14,1			14,3	12,9		17,0
C	1	2	3	4	5	6	7 8
<i>g</i>	11,0	15,3	13,3	12,3	23,0	25,0	18,4 4,3

1,7-Dibenzyl-2,2,6,6-tetraphenyl-3,5-diethyl-spiro[3.3]trisola(2,4,6)-tetrazan(1,3,5,7) (**D 1**) — Rk. (4)

Bei einem Reaktionsansatz analog 3 g, nur mit 0,1 mol (33,2 g) *ph*₂Si(NH*et*)(NH*bz*) (**B 6**) anstelle von **B 2** (und mit 35 ml *THF*), kristallisierten aus dem vom Lösungsmittel befreiten Rückstand — nach Aufnahme in etwas *PE* — bereits im Kühlschrank 8,5 g (25%) **D 1** vom Schmp. 124 °C aus. Aus dem Restteil des Rückstandes konnte durch Vakuumdestillation nicht eine **C 7** analoge Verbindung **C 9** (mit *ph*, *bz*, *et* statt *me*, *chx*, *i**pr* in *R*, *R*¹, *R*²) isoliert werden.

Versuche zur Darstellung eines **D 2** (Änderung gegenüber **D 1**: 5-Isopropyl-, 6,6-dimethyl-, 7-cyclohexyl-). Es wurde wie in Rk. (3 g) **C 7** dargestellt, jedoch nicht isoliert, sondern sofort in Lösung metallierte **B 6**-Lösung zugefügt und wie üblich aufgearbeitet. Auf dem entstandenen Produktgemisch ließ sich jedoch kein **D 2** isolieren.

Ebenso erfolglos blieben Versuche, in denen die **B 2** und **6** nicht metalliert wurden, sondern Triethylamin als HCl-Fänger zum Einsatz kam.

Bei einem Versuch in umgekehrter Reihenfolge (metalliertes **B 6**/SiCl₄/metalliertes **B 2**) ließ sich aus dem Reaktionsgemisch nur etwas **D 1** isolieren.

1-Butyl bzw. Cyclohexylamino-1,1-dimethyl-2-ethyl-3,3-diphenyl-3-chlor-disilazan (**E 1**, **2**) — Rk. (6d)

Zu 0,1 mol (35,5 g) 1,3-Dichlor-1,1-dimethyl-2-ethyl-3,3-diphenyl-disilazan, gemäß⁶ über die Reaktionen (6 a—c) mit 20% Gesamtausbeute darstellbar, werden in 400 ml *PE* 0,1 mol (7,3 g) Butylamin (nach vorheriger Zugabe von 15 g Triethylamin) bei 20 °C⁵ bzw. 0,2 mol (19,7 g) Cyclohexylamin bei —40 °C zugetropft. Man rührt bei Raumtemperatur 16 h weiter, filtriert von Triethyl- bzw. Cyclohexylammoniumchlorid ab, fügt in zweiten Fall noch einmal 0,05 mol (5 g) *chx*NH₂ hinzu, rührt 5 h und filtriert erneut, zieht dann das Lösungsmittel im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ab und destilliert den Rückstand frakt. im Feinvakuum. Es fallen so 18,0 g (46%) **E 1**⁵ bzw. 23,7 g (57%) **E 2** an.

Dank

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln und der Bayer AG, Leverkusen, für die Bereitstellung von Chlorsilanen.

Literatur

- ¹ 154. Mitt.: *U. Wannagat* und *S. Klemke*, Mh. Chem. **110**, 1077 (1979).
- ² Mit Auszügen aus der Dissertation *S. Klemke*, Techn. Univ. Braunschweig 1978.
- ³ *U. Wannagat* und *D. Labuhn*, Mh. Chem. **105**, 209 (1974).
- ⁴ Abkürzungen gemäß Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Silicium Teil C.
- ⁵ *E. Bogusch*, Dissertation Techn. Hochschule Graz 1966; vorläufige Mitt.: *U. Wannagat*, Pure Appl. Chem. **13**, 266 (1966).
- ⁶ *U. Wannagat* und *E. Bogusch*, Mh. Chem. **102**, 1806 (1971).