Anorganische Fünfringsysteme auf der Basis Silicium/Stickstoff/Heteroelement*

Inorganic Fivemembered Ring Systems Basing upon Silicon,
Nitrogen and "Hetero Elements"

ULRICH WANNAGAT, MERTEN SCHLINGMANN und HORST AUTZEN

Braunschweig, Technische Universität, Institut für Anorganische Chemie

(Z. Naturforsch. **31b**, 621–640 [1976]; eingegangen am 2. Oktober 1975)

Survey, Preparation, Properties, Structure, Spiranes

Following schemes 1–22 a survey, general and special synthesis, structural proofs, properties and reactions of isolated and spiral fivemembered ring systems (and derived compounds) from silicon, nitrogen and "hetero elements" B, Ge, Sn, P, As, Sb, S, Ti and Zr are given.

1. Einführung

Eines der wichtigsten ringbildenden Elemente ist der Stickstoff. Vor allem mit seinen Nachbarn im Periodensystem vereinigt er sich gern zu Ring-systemen. Seine Cyclen mit Kohlenstoff existieren, seitdem das Leben besteht; vielleicht sogar länger.

B	C	N	O
Al	Si	P	S

Stickstoff-Schwefel- und Stickstoff-Phosphor-Ring-verbindungen synthetisierte man bereits vor anderthalb Jahrhunderten, erkannte ihre Ringstruktur allerdings erst um die Jahrhundertwende. Stickstoff-Bor-Cyclen sind seit einem halben Jahrhundert in die Literatur eingegangen. Lediglich Stickstoff-Silicium-Ringe kennt man erst seit einem guten Vierteljahrhundert, seit der Entdeckung der Cyclo-tri- und -tetrasilazan-Systeme durch BREWER und HABER 1948¹.

Der Vielzahl von N-Heterocyclen des Kohlenstoffs analoge Verbindungen des Siliciums an die Seite zu stellen ist eines der Untersuchungsziele

unseres Arbeitskreises. Dabei ziehen wir die Vergleichsbasis noch enger: uns lockt der Vergleich einer CC-Einheit mit einer SiN-Einheit. Als Heterocyclosilazane fassen wir daher Systeme auf, die neben Si und N noch ein weiteres Ringelement enthalten.

Sechs- bis zehngliedrige Ringsysteme aus Si und N, daneben aber auch aus ein bis zwei weiteren Elementen im Ring, wurden von uns in großer Zahl aufgebaut². In den letzten beiden Jahren wandte sich unser Interesse vornehmlich fünfgliedrigen Ringsystemen zu.

2. Fünfgliedrige Silicium-Stickstoff-Ringsysteme

Da SiSi- oder SiN-(p-p)_π-Doppelbindungen unter Normalverhältnissen nicht zu existieren scheinen, ist die Zahl möglicher isolierter SiN-Fünfringsysteme eng begrenzt (Schema 1).

Von den insgesamt 12 abzuleitenden Systemen kennt man – unter Einbeziehung der vier zusätzlichen, nur aus Si und nur aus N bestehenden – bisher das erste (Cyclopentasilan; KIPPING 1921)³, das zweite (Cyclotetrasilmonazan; HENGGE 1965)⁴, das vierte (Cyclo-1.2.4-trisil-3.5-diazan; WANNAGAT 1964)⁵, das fünfte (Cyclo-1.3-disil-2.4.5-triazan; WANNAGAT 1965)⁶, das zwölfte (Cyclo-1-siltetrazen(3); WIBERG 1975)⁷ und das sechzehnte (Pentazol; UGI 1958)⁸. Eine gewisse Darstellungschance hat auch System Nr. 10. Bei allen anderen sollte die Verwirklichung der Synthese schwierig sein.

* Plenarvortrag, gehalten beim 1. Internationalen Symposium über anorganische Heterocyclen, Besançon (Frankreich), 16.–19. 6. 1975.

Abkürzungen: me = CH₃, et = C₂H₅, pr = C₃H₇, bu = n-C₄H₉, ph = C₆H₅, p₁₀ = p-Tolyl.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. WANNAGAT, Lehrstuhl A und Institut f. Anorg. Chemie der T. U., Pockelstraße 4, D-3300 Braunschweig.

Schema 1.

Schema 2.

Schema 3.

Cyclosilazane aus mehreren Fünfringen – verbundene, kondensierte, käfig- und spiranartige – lassen sich in großer Zahl ableiten. In Schema 2 sind die einfachsten und wichtigsten herausgestellt: mit höchstens zwei gleichen Elementatomen in der Folge (Ausnahme **28**) und ohne NN-Doppelbindungen.

Prinzipiell sollten sie alle darstellbar sein, wenn vielfach auch nur in mehreren Syntheseschritten. Zweifel bestehen in erster Linie an der Existenz der Käfigsysteme **23** bis **25**, sofern die Fünfringsysteme Planarität und eine NSi_3 -Baugruppe (wie z. B. in **24**) sp^2 -Hybridisierung aufrechterhalten. Bisher kennt man aus Schema 2 erst je einen einzigen Vertreter aus den Systemen **21** (WANNAGAT, 1965)⁹ und **26** (WANNAGAT, 1975)¹⁰. Hier stehen also noch große Darstellungsmöglichkeiten offen. Interesse sollte die Synthese des Systems **20** finden. Eine Reihe in Schema 2 nicht aufgeführter Spirane mit nur einem Fünfring im SiN-Spirosystem ist in Kapitel 13–15 beschrieben.

Nahezu unübersehbar werden die Möglichkeiten zur Synthese neuer Fünfringstrukturen, zieht man eines oder gar mehrere Elemente El neben Si und N in den Ring mit ein. Einige sehr einfache Beispiele hierfür bietet Schema 3.

System **29** mit $\text{El} = \text{B}$ wurde jüngst von NÖTH (1975)¹¹ erhalten und für weitere Synthesen eingesetzt. System **33** mit $\text{El} = 0$ konnte im Arbeitskreis WANNAGAT (1971)¹² aufgefunden werden. Für relativ so einfache Beispiele wie **30**, **32** und **34** gibt es noch keine Vertreter. Über **31** und **35** (Arbeitskreis WANNAGAT 1974/75) wird in der Folge ausführlicher berichtet.

3. Zur gezielten Darstellung Si- und N-haltiger anorganischer Fünfringe durch Kondensation α,ω -difunktioneller Baueinheiten

Da Silicium unter Normalbedingungen keine (p-p)_π-Mehrfachbindungen auszubilden vermag, kommen zur Synthese von SiN-Fünfringsystemen

Schema 4.

keine Additionsreaktionen (wie z.B. die Diels-Alder-Reaktion), sondern nur Kondensationsreaktionen in Betracht (Schema 4–7). Die Verknüpfungen erfolgen grundsätzlich an einem N-Atom mit einem Si- bzw. El-Atom, wobei die letzteren als funktionelle Gruppen Halogenatome (meist Cl) tragen, das erstere H-Atome besitzt. Als Chlor-

wasserstoffacceptor dient zugesetztes Triäthylamin, bisweilen auch überschüssiges Amin aus der Reaktion selbst. In vielen Fällen werden die H-Atome jedoch zur leichteren Umsetzung metalliert.

Die Gerüstgliedzahl der eingesetzten Bausteine variiert zwischen 1 und 4. Somit kommen als wichtigste Einheiten in Betracht:

Schema 5.

Durch Variation von R und El läßt sich hieraus eine nahezu unübersehbare Zahl einzelner Ringverbindungen ableiten.

Die beiden wichtigsten Bauprinzipien zur Fünfringdarstellung sind

Schema 6.

Es muß in hoher Verdünnung bei möglichst tiefen Temperaturen gearbeitet werden, damit sich die im ersten Reaktionsschritt gebildete Fünferkette zum Ring schließt und nicht zur Bildung von Polymeren Anlaß gibt (Schema 6). Als Lösungsmittel kommt überwiegend tiefsiedender Petroläther in Frage, daneben Benzol. Zur besseren Abscheidung der Halogenidniederschläge empfiehlt sich der Zusatz

von etwas Diäthyläther oder Tetrahydrofuran. Die Ausbeuten liegen in der Regel bei 50%. Sie können bis zu 70% ansteigen, in ungünstigen Fällen aber auch auf 20% absinken.

Bisweilen erfolgt Fünfringbildung aus sechsgliedrigen Ketten unter Verkürzung, in der Regel dann, wenn die Ketten RNH-Gruppen an den Enden tragen (Bauprinzip 6—1→5)

Schema 7.

4. Das Cyclo-1.3-disil-2.4.5-triazan-System (5)

Es ist bisher erst in einem einzigen Vertreter, allerdings auf einer Vielzahl von Wegen dargestellt worden^{6, 12, 13}. Einen Überblick vermittelt Schema 8.

Das Heptamethylderivat (I) schmilzt bei 5 °C und siedet bei 58 °C/10 Torr. 2-Substituierte Derivate scheinen vor allem durch Einsatz verschiedener Amine in Rkk. (9) und (10) möglich, 4.5-sub-

Schema 8.

stituierte über Rk. (8) durch Anwendung von LiRN-NRLi, das mit R = aromatischen Gruppen, z. B. von Azobenzol, leicht durch Metallierung zugänglich ist. Der Einsatz gemischter 1.3-Dichlordisilazane, wie von Cl-SiMe₂-Net-SiPh₂-Cl¹⁴, könnte gemäß Rk. (7) oder (8) die Synthese von 1.2.3-substituierten Derivaten ermöglichen. Versuche mit

ClMe₂Si-O-SiMe₂Cl

anstelle von

ClSiMe₂-Nme-SiMe₂Cl,

die zum analogen 2-Oxa-Fünfringsystem (30) hätten führen sollen, blieben bisher ergebnislos¹².

5. Das Bicyclo(3.3.0)-1.3.4.6-tetrasil-2.5.7.8-tetrazan-System (21)

Dies ist bisher ebenfalls erst in einem einzigen Vertreter II bekannt geworden. II bildet sich überraschend leicht gemäß Schema 9, Rk. (1)^{9,12}. Seine physikalischen Daten sind: Schmp. 9 °C, Sdp. 104 °C/10 Torr, n_D^{20} 1,4510, D_4^{20} 0,9281.

In analoger Weise konnte im Arbeitskreis CONNOLLY¹⁵ mit 1.3-Bis(chlordimethylsilyl)methan, ClSiMe₂-CH₂-SiMe₂Cl, Verbindung III (Sdp. 122 bis 125 °C/25 Torr), im Arbeitskreis WANNAGAT¹² mit 1.3-Dichlortetramethyldisiloxan,

Schema 9.

Verbindung IV (Schmp. 27 °C, Sdp. 40 °C/0,5 Torr) des Systems 33 aufgebaut werden.

Vermutungen, wonach Hydrazin nicht in 1.2-Stellung wie bei Rk. (1), sondern in 1.1-Stellung (Rk. 2) reagiert haben könnte, stützen sich auf die Auswertung von IR-Spektren, die charakteristische Elemente der Cyclodisilazan-Vierringstrukturen enthalten. Es gelang bisher jedoch nicht, 1.1-substituierte Hydrazine in analoger Weise zu Vierlingen umzusetzen (Rk. 3); sie wichen auf offene Hydrazinderivate hin aus (Rk. 4). Ferner hätte IIa im Massenspektrum durch primäre Auflösung der im System bei weitem schwächsten N—N-Bindung vornehmlich zu $M^+/2$ -Peaks führen müssen (Rk. 7). Dagegen findet man für II wie IV neben M^+ starke $M^+ - 100$ -Peaks, wie sie sich leicht aus Rkk. (5/6) ableiten, nie aber $M^+/2$. Auch das Massenspektrum und das UV-Spektrum für III sprechen eindeutig für das Vorliegen eines Bicyclo-Systems¹⁵.

6. Das Cyclo-1.2.4-trisil-3.5-diazan-System (4)

Es ist nach den Bauprinzipien 3 + 2 (Rk. 1)⁵ und 4 + 1 (Rk. 2) gemäß Schema 10 zugänglich^{16–18}, doch wurde nach dem ersten nur Verbindung 4, 7 dargestellt. Der zweite Reaktionsweg ließ sich mannigfach variieren (siehe Verbindungen 4, 1–8). 4-Halogensubstituierte Derivate können mehr oder minder leicht weiter umgesetzt werden. (Rkk. 6–8; siehe Verbindungen 4, 9–14). Die 1.2-Bis(alkyl-amino)-tetramethyldisilane selbst wurden über Tetramethyldichlordisilan^{19–21} von handelsüblichem Trimethylchlorsilan ausgehend mit einer Gesamtausbeute von rund 60% dargestellt (Rkk. 3–5)²². Sie gehören zu den wichtigsten Bausteinen auch für die in den folgenden Kapiteln abgehandelten Fünfringsysteme des Typs $\text{Si}_2\text{N}_2\text{El}$.

Die einzelnen Verbindungen des Systems 4 sind mit Reaktionsweg, Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkten in Tab. I zusammengefaßt. Es handelt sich um destillierbare farblose Flüssigkeiten oder niedrig-

Schema 10.

Tab. I. Überblick über die Verbindungen des Systems 4.

4	1	2	3	4	5	6	7	8
R	me	me	et	pr	me	me	me	pr
R'	F	Cl	Cl	Cl	Br	me	me	me
R''	F	Cl	Cl	Cl	Br	Cl	me	me
X	F	Cl	Cl	Cl	Br	Cl	Cl	Cl
Rk.	2a	2a 2b	2a	2b	2a	2a	1 2a	2a
% Ausbeute	43	77 69	75	55	52	60	27 50	64
Schmp. [°C]	69	56	28	39	54	10	fl.	fl.
Sdp. [°C]	60	69	67	79	72	58	28	55
[Torr]	2	1,5	0,3	0,1	0,8	4	0,1	0,2

4	9	10	11	12	13	14
R	me	me	me	et	me	et
R'	Ome	Cl	NHme	NHme	NHet	NHet
R''	Ome	Nme ₂	NHme	NHme	NHet	NHet
aus 4	5	2	2	3	2	3
Rk.	6	7	8	8	8	8
% Ausbeute	60	82	97	96	95	92
Schmp. [°C]	38	fl.	42	58	fl.	fl.
Sdp. [°C]		49	59	68	61	83
[Torr]		0,3	0,3	0,3	0,2	0,3

schmelzende Feststoffe. Alle lösen sich gut in üblichen inerten organischen Lösungsmitteln.

Verblüffende hydrolytische Stabilität zeigt das über den Reaktionsweg (2a) dargestellte Dichlorderivat 4, 2. Man kann es unter Wasser schmelzen; es steigt dann nur an die Wasseroberfläche und kristallisiert oberhalb des Flüssigkeitsspiegels an den kalten Wänden des Reaktionsgefäßes wieder aus. Anwesenheit katalytischer Mengen an Organyl-

ammoniumchlorid, wie etwa aus Reaktionsweg (2b) stets vorhanden, führt dagegen zu normalem, d.h. für SiCl- und SiN-Gruppen erwartetem Hydrolyseverhalten. Längere Behandlung von 4, 2 mit Wasser in stöchiometrischen Mengen in höhersiedenden organischen Lösungsmitteln ergibt – erneut überraschend – 4, 11 als Hauptprodukt (ca. 30%). Aus Methanol läßt sich 4, 2 umkristallisieren. Während es nur unwillig mit metallierten Silylaminen weiter-

Praktisch inert gegenüber HOH und CH₃OH, leichte Rk. mit meNH₂

Heftige Rk. mit KOH und CH₃OH, sehr erschwerte Rk. mit meNH₂

Leicht metallierbar mit buLi, leichte Weiterk., z.B. zu Spiranen

Schwer metallierbar, schlechte Weiterk. mit Chlorsilanen

Schema 11.

reagiert, setzt es sich mit Organylaminen schon bei -50°C quantitativ um (siehe 4, 11, 13; mit Dimethylamin halbseitig zu 4, 10). Die strukturell sehr ähnlichen Cyclotrisilazane reagieren völlig entgegengesetzt²³: heftig mit Wasser oder Methanol, sehr erschwert mit Organylaminen (Schema 11). Die F- und Br-Analoga 4, 1 und 4, 5 sind etwas empfindlicher als 4, 2 gegenüber Wasser oder Methanol, so daß sie zu weiteren Reaktionen herangezogen werden können (z. B. Rk. 6).

Von besonderer Wichtigkeit sind die 4.4-Bis-

(organylamino)derivate 4, 11–14 für weitere Synthesen geworden. Erhitzen von 4, 11 mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ führt in unerwarteter Weise zu dem neuartigen Dispirosystem 42 (siehe Kap. 15). Meist jedoch wirken sie wie dreigliedrige Bausteine in Ringsynthesen. So erhält man Spirosilazane der Baupsysteme [4.3] 39, [4.4] 26, [4.5] 40, 41 sowie [4.3.3.4] nach leicht verlaufender Metallierung von 4, 11–14 durch Umsetzung mit Dichlorsilanen (Schema 12), während mit Germaniumtetrachlorid ein [4.7.4]-Dispirosystem (43) aufgebaut wird (Kap. 15).

Schema 12.

Die hier bereits erwähnten 1.2-Bis(organylamino)-tetramethyldisilane (vgl. Schema 10, Rkk. 3–5) lassen sich mit weiteren Elementdichloriden umsetzen. Es konnten so die in Schema 13 aufgeführten, vom Grundsystem $\text{Si}_2\text{N}_2\text{El}$ (31) abgeleiteten neuen anorganischen Fünfringsysteme (wobei CO als anorganische Gruppe gewertet wird) erstmalig dargestellt werden.

Sie werden im folgenden eingehender abgehan-

delt. Die Strukturbeweise der einzelnen Verbindungen erfolgten jeweils durch totale Elementaranalyse, kryoskopische oder ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen, bei Flüssigkeiten auch durch Ermittlung der Molrefraktionen nach LORENTZ-LORENZ und nach EISENLOHR, durch die stets sehr wertvollen und aussagekräftigen ^1H -Kernresonanzspektren (im Falle von 31 F, G, H auch durch ^{31}P), durch Massenspektren (im wesentlichen zur Bestätigung von M^+) sowie durch IR- und RAMAN-Spektren.

Schema 13.

7. Das Fünfringsystem des Cyclo-1.2-disil-4-bor-diazans (31 A)

Es war erstmalig von NÖTH²⁴ nach dem Bauprinzip 2 + 3 dargestellt und in einem Vertreter

dieser Verbindungsklasse (31 A, 1) kurz beschrieben worden. Uns gelang nach dem Bauprinzip 4 + 1 in meist mäßiger Ausbeute die Darstellung der weiteren Verbindungen 31 A, 2–11²⁵.

Schema 14.

Tab. II. Überblick über die Verbindungen des Systems 31 A.

31 A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
R'	me	me	et	me	et	me	et	me	et	me	et
R	me	ph	ph	pto	pto	Nme ₂	Nme ₂	N(Sime ₃) ₂	N(Sime ₃) ₂	Oet	Oet
Schmp.		49	41	123	57	23	7	57	84		
Sdp.	74,5 10	69 0,1	72 0,1			54 0,02	81 0,1	73 0,3		50 0,1	56 0,03

Versuche zur Darstellung eines Derivates 31 A, 12 mit R = Cl scheiterten. Bei der Aufarbeitung wurden nur Gemische verschiedener Substanzen erhalten, die sich destillativ nicht trennen ließen. Offensichtlich tritt schon bei niedrigen Temperaturen ein starker Austausch BCl/SiN → BN/SiCl auf. 31 A, 12 hatte Hoffnungen auf eine Vielzahl weiterer Derivate von 31 A durch Substitution der BCl-Gruppe geweckt. Diese negativen Beobachtungen wiederholten sich bei Umsetzungen mit PCl₃, nicht jedoch mit AsCl₃ und SbCl₃.

8. Die Fünfringsysteme des Cyclo-1.2-disil-4-germ-diazans (31 D) und des Cyclo-1.2-disil-4-stann-diazans (31 E)

Sie wurden über Rkk. (1) bzw. (2) in guter Ausbeute dargestellt (Schema 15)²⁶. Die Dichlororderivate 1–3 des Germaniumringes 31 D stehen weiteren Umsetzungen offen, von denen einige getestet wurden (Rkk. 3–5). Bei Einsatz von GeCl₄ bilden sich neben 31 D, 1, 2 noch die Heterospirosilazane (35,

B, 1, 2), von SnCl_4 nur das Spirosilazan (**35 C**, 1) (vgl. Kap. 14). Vom Bis(alkylamino)derivat (**31 D**, 5) erhoffen wir ein ähnlich weites Reaktionsspektrum wie von der analogen Siliciumverbindung (**4**, 11) (Kap. 6).

Die bisher dargestellten Verbindungen sind in Tab. III aufgeführt. Die farblosen Flüssigkeiten oder weißen, niedrigschmelzenden Feststoffe lösen sich gut in inerten organischen Lösungsmitteln. **31 D**, 1–3 wie auch **31 E**, 1 sind recht hydrolyseanfällig.

Schema 15.

Tab. III. Überblick über die Verbindungen der Systeme **31 D** und **31 E**.

31	D 1	2	3	4	5	6	7	E 1
R'	me	et	pr	et	me	et	et	
R	Cl	Cl	Cl	Ome	NHme	NHme	Nme ₂	
Rk.	1	1	1	3	5	5	4	2
% Ausbeute	47	47	43	47	96	60	75	55
Schmp.	58		36	37	43		105°	
	68	67	93			90		82
Sdp.	0,8	1	0,3			2		0,05

[°C]

[°C]

[Torr]

9. 4-Phospha-1.2-disila-3.5-diaza-cyclopentane (**31 F**, **G**, **H**)

Die Phospha(III)-derivate **31 F**, 1–3 des Systems $\text{Si}_2\text{N}_2\text{P}^{\text{III}}$ bilden sich nach dem Syntheseprinzip **4** + **1** mit Ausbeuten zwischen 50 und 60% aus Methylchlorphosphin und 1.2-Bis(alkylamino)-disilanen (Schema 16, Rk. 1)²⁷. Die farblosen, gut löslichen Flüssigkeiten sind überaus anfällig gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff und müssen sehr vorsichtig gehandhabt werden. Sie addieren fast quantitativ Methyljodid oder Schwefelkohlenstoff unter Überführung in die Phosphoniumstrukturen

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{P}^+$ (Rkk. 2, 3). Die Verbindungen **31 G**, 1–3 sind weiß, kristallin, aus CHCl_3 umkristallisierbar und ebenfalls recht hydrolyseempfindlich. Gleiches gilt für die Verbindungen **31 G**, 4–6, die aus Chloroform schöne rote Kristalle bilden. Eine Einschlebung von CS_2 in die PN- oder die SiN-Bindung läßt sich ausschließen²⁸.

Setzt man **31 F**, 1 in dünner Schicht auf der Innenwand eines Kolbens verteilt der Luft aus, so geht die Flüssigkeit schon nach kurzem Stehen in einen einheitlich wirkenden, festen, weißen Stoff über, der bei weiterem Belassen an der Luft hygroskopisch zu

Schema 16.

Tab. IV. Überblick über die Verbindungen der Systeme **31 F, G, H**.

31	F 1	2	3	G 1	2	3	4	5	6	
R	me	et	pr	me	et	pr	me	et	pr	
Rk.	1	1	1	2	2	2	3	3	3	
% Ausbeute	59	55	51	> 95	> 95	> 95	> 95	> 95	> 95	
Schmp.	—8			99	83	39	112	110	80	[°C]
Sdp.	60	50	62							[°C]
	1	2	0,3							[Torr]

31	H 1	2	3	4	5	6	7	8	
R	me	et	pr	me	pr	me	me	me	
Rk.	4	4	4	5	5	6	7	8	
% Ausbeute	ca. 75	75	75	> 95	> 95	85	55		
Schmp.	76	68	64	82	72	61 ?		fl.	[°C]
Sdp.							82		[°C]
							0,4		[Torr]

zerfließen beginnt. Der neue Stoff ist kein Hydrolyseprodukt, sondern das um ein O-Atom reichere Oxydationsprodukt **31 H, 1** des Systems $\text{Si}_2\text{N}_2\text{P}^{\text{V}}$. Bei Durchleiten von trockenem Sauerstoff durch gelöstes **31 F, 1**, aber auch durch Zuleiten von trockenem O_2 zu fein verteiltem **31 F, 1** unter Vakuum oder Edelgas läßt sich diese Oxydation nicht beobachten; zu ihrem Gelingen müssen offensichtlich geringe Mengen an Wasserdampf zugegen

sein. Diese Beobachtungen gelten auch für die Homologen **31 F, 2, 3**.

Unter oxydativer Addition lagern sich auch Schwefel und Selen leicht an **31 F, 1** (Rkk. 5, 6), wobei als Lösungsmittel Benzol verwendet werden kann. Die weißen Kristalle von **31 H, 4, 5** (siehe nach Tab. IV) sind sehr hydrolyseempfindlich und riechen unangenehm. **31 H, 6** verfärbt sich schon bei der geringsten Berührung mit Luft nach Rot.

Ebenfalls unter oxydativer Addition, aber unter gleichzeitiger Eliminierung von N₂ bzw. CO reagiert **31 F**, **1** mit Trimethylsilylazid (Rk. 7) und Nickel-tetracarbonyl (Rk. 8). Ist **31 H**, **7** einigermaßen zu handhaben, so zerfällt **31 H**, **8** schon kurz nach seiner Darstellung beim Aufbewahren in Lösung oder unter Einfluß von Wärme, Licht und Feuchtigkeit²⁹.

10. Die Fünfringsysteme des 4-Arsa- und des 4-Stibia-1.2-disila-3.5-diaza-cyclopentans (31 I, J)

Führten Reaktionen der 1,2-Bis(alkylamino)-tetramethyldisilane, in Gegenwart von HCl-Accep-

toren oder nach Metallierung, mit PCl_3 stets zu $\text{SiN/PCl} \rightarrow \text{SiCl/PN}$ -Umgruppierungen, so erfolgte glatte Umsetzung mit Ausbeuten von 40–60% mit AsCl_3 oder SbCl_3 zu den Ringsystemen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{As}$ und $\text{Si}_2\text{N}_2\text{Sb}$ (Schema 17, Rkk. 1–2)³⁰. Die Verbindungen **31 I**, 1–3 lassen sich nach bekannten Methoden an der AsCl -Gruppe substituieren (Rkk. 3–5). Bei ähnlichen Umsetzungen mit den Sb-Verbindungen **31 J**, 1–3 gelang die Isolierung definierter Produkte nicht.

Die Verbindungen der Tab. V sind weiße, niedrig schmelzende, umkristallisierbare Feststoffe oder farblose, leicht viskose Flüssigkeiten, die sich gut in organischen Lösungsmitteln lösen.

Schema 17.

Tab. V. Überblick über die Verbindungen der Systeme **31 I** und **31 J**.

31	I 1	2	3	4	5	6	J 1	2	3
R	me	et	pr	me	et	pr	me	et	pr
Rk.	1	1	1	3	4	5	2	2	2
% Ausbeute	48	57	51	50	80	70	45	40	52
Shmp.	56	30	29	27			42		35
Sdp.	83	95	97		94	71		86	
	0,1	0,3	0,1		1,5	0,1		0,2	

**11. Die Fünfringsysteme des 4-Oxo- 31 B,
des 4-Oxo-4-thia(IV)- 31 K und des
4.4-Dioxo-4-thia(VI)-1.2-disila-3.5-diaza-
cyclopentans 31 L**

Sie sind abtastend untersucht worden³¹. Ihre Darstellung gelang teils nach dem Bauprinzip $3 + 2$, teils nach $4 + 1 \rightarrow 5$ (Schema 18).

Die neuen Ringsysteme bilden sich erstaunlich leicht in guter bis sehr guter Ausbeute. **31 B**, **1** schmilzt bei 144 °C, **31 K**, **1** bei 113 °C (Nadeln; unter Zers.), **31 L**, **1** bei 87 °C. Die farblos-weißen Kristalle lösen sich nur mäßig gut in Petroläther, doch gut in Äther, Chloroform und Benzol. **31 K**, **1** ist sehr hydrolyseempfindlich. Eine Gruppierung

Schema 18.

–Si–N–SO– wie in 31 K, 1 ließ sich bisher in höhergliedrigen SiN-Ringsystemen nicht realisieren.

12. Zur Struktur der Fünfringsysteme $\text{Si}_2\text{N}_2\text{El}$ 31

Es kann als sehr wahrscheinlich gelten, daß die Ringsysteme 31. A–L planar angeordnet sind, als Folge der sp^2 -Hybridisierung der N-Atome in Nachbarstellung zu den Siliciumatomen. Dies wird vor allem aus Protonenkernresonanzmessungen für die

Schema 19.

vier Methylengruppen an den Si-Atomen in 1.2-Stellung bewiesen. Immer dann, wenn R' ungleich R'' ist (Schema 19), finden sich zwei Signale für die SiCH_3 -Protonen: die oberhalb der Ringebene befindlichen Methylprotonen sehen sich einem anderen El-Substituenten benachbart (R') als die unterhalb der Ringebene (R''). Dies gilt selbst dann, wenn es sich bei R'' um ein freies Elektronenpaar handelt. Ist jedoch $\text{R}' = \text{R}''$, so zeigt sich im SiCH_3 -Bereich stets nur ein einziges Signal. Einige Beispiele hierfür seien angeführt (Tab. VI).

Eine weitere Bestätigung für die Planarität der Fünfringsysteme ergibt sich aus Röntgenstrukturbestimmungen an zwei Spirosilazanen mit einem und mit drei spiralen Zentren, bei denen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{El}$ -Fünfringe an der Struktur beteiligt sind. So zeigt das

Tab. VI. Zur Lage der Si-Methylprotonen in den Fünfringsystemen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{El}$.

El	Si	Si	Si	Si	Si	P	P ⁺	P	S	S
R'	Cl	Cl	CH_3	CH_3	OCH_3	CH_3	CH_3	CH_3	O	O
R''	Cl	Nme_2	CH_3	Cl	OCH_3	:	CH_3	O	:	O
$\tau \text{ SiCH}_3$	9,86	9,84	9,81	9,80	9,82	9,77	9,88	9,89	9,88	9,71
[ppm]	(12)	(6)	(12)	(6)	(12)	(6)	(12)	(6)	(6)	(12)
		9,83		9,78		9,72		9,80	9,60	
		(6)		(6)		(6)		(6)	(6)	
			9,91*	9,58*						
			(6)	(3)						

In Klammern relative Intensität. * Protonen in Position 4 (= El).

Schema 20.

Spirosystem $\text{Si}_4\text{N}_4\text{Ti}$ **35 D** (Schema 20)³² eine nahezu symmetrische Form des Fünfringes mit ungefähr erwarteten Abständen und Winkeln. Si–N mit 1,73 Å entspricht ungefähr einer Bindungsordnung von 1,3 (*ca.* 30% (p→d)_π-Überlappung), der Winkel SiSiN ist mit 101–102° kleiner als der übliche Tetraederwinkel am Si. Allerdings ist die Planarität durch einen Knick an den N-Atomen leicht gestört: die beiden Si-Atome liegen 0,31 Å oberhalb der durch NTiN vorgegebenen Ebene. Dies entspricht einer Abknickung von 10° (Winkel zwischen den beiden Ebenen NTiN und NSiSiN = 170°). Beide Fünfringe stehen senkrecht aufeinander.

Im Trispirosystem Si_7N_8 (44)³³ sind sogar alle 4 Ringsysteme wechselseitig senkrecht zueinander angeordnet. Einzelheiten können Schema 21 entnommen werden.

13. Fünfringspirosilazane mit *einem* spiralen Zentrum

Sie waren zuvor nur mit Kohlenstoff als weiteren Ringgliedern bekannt. Es gelang, die reinen Spirosilazane der Typen Si_4N_4 , Si_5N_4 , Si_5N_5 sowie das Heterospirosilazan des Typs $\text{Si}_5\text{N}_4\text{O}$ hinzuzufügen (Schema 22)^{10, 17}.

Die allgemeine Darstellung ist bereits in Schema 12 aufgeführt. Das symmetrische Spiro[4.4]-pentasilatetraza-nonan **26** wird als Derivat 1 durch Rk. (2) aus **4**, 11 b mit 1,2-Dichlortetramethyldisilan gewonnen. Sie läuft bei Raumtemperatur mit 43-proz. Ausbeute ab. **26**, 1 kristallisiert aus Petroläther, schmilzt bei 107 °C und läßt sich bei 11 °C/0,6 Torr destillieren. Seine Wasserempfindlichkeit ist ver-

Schema 21.

hältnismäßig gering. Weitere Derivate wurden bisher nicht dargestellt. System **26** wird im folgenden Kapitel mit analogen Systemen, die Ge, Sn, Ti oder Zr im spiralen Zentrum besitzen, verglichen.

Die Spiro[4.5]-pentasila-pentaza- (40) bzw. -tetrazaoxa-dekane (41) wurden bisher ebenfalls nur in ihren Derivaten 1 (Schema 12) dargestellt. In der Rkk. (3) bzw. (4) waren 1.3-Dichlorpentamethyldisilazan bzw. 1.3-Dichlortetramethyldisiloxan die Reaktionspartner von 4, 11 b. Die Ausbeuten blieben, wie öfter bei Ringsynthesen nach dem Bauprinzip $3 + 3 \rightarrow 6$, vielleicht auch wegen erschwelter Isolationstechnik, mit 13 bzw. 28% gering. Beide Verbindungen treten in der wachsweichen Erscheinungsform plastischer Kristalle auf; ihre Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln ist infolge sehr hoher Löslichkeit schwierig. 40, 1 schmilzt bei 51 °C und destilliert bei 92 °C/0,3 Torr, die entsprechenden Werte für 41, 1 sind 79 °C und 85 °C/0.1 Torr.

Schema 22.

Lassen sich normalerweise Cyclodisilazane mit kleinen Substituenten an Si und N nur schwierig isolieren, so überrascht die außerordentliche Leichtigkeit der Bildung des Spiro[4.3]-tetrasilatetrazaoktans **39**. Die Reaktionsausbeute für Rk. (1) in Schema 12 wie in analogen Umsetzungen liegt bei 90%. Tab. VII und Schema 23 geben einen Überblick über die neu dargestellten Verbindungen.

Es gelang nicht, aus **4**, 11 b und SiCl_4 die Verbindung **39**, 6 zu erhalten, stattdessen fiel **44**, 1 des in Kap. 12 abgehandelten Trispirosystems an. Offensichtlich reagieren die beiden Chloratome des

im ersten Reaktionsschritt gebildeten **39**, 6 viel leichter mit dem eingesetzten **4**, 11 b als die vier Cl-Atome des SiCl_4 .

Zeigen die Verbindungen **39**, 2–5 die normale Hydrolyseempfindlichkeit dieser Systeme, so kristallisiert eine unterkühlte Schmelze der Permethyilverbindung **39**, 1 beim Stehen an der Luft, in dünner Schicht auf einem Glaträger, innerhalb einer Minute durch. Es bildet sich als einziges Produkt Verbindung VI (Schema 24), in der zwei Si_3N_2 -Fünfringsysteme über eine NSiOSiN -Brücke miteinander verknüpft sind. Sehr wahrscheinlich öffnet der Angriff einer Wassermolekel (Rk. 1) eine SiN-Bindung des empfindlichen Cyclodisilazanteilrings von **39**, 1, und das entstandene Silanol V greift noch rascher (Rk. 2) eine analoge SiN-Bindung in einer benachbarten **39**, 1-Ausgangsmolekel an, um zu VI zu führen. VI schmilzt bei 64 °C und ist nicht mehr hydrolyseempfindlich. Seine Struktur wird vor allem durch νNH - und νSiOSi -Banden im IR-Spektrum, vor allem aber durch $M^+ = 654$ im Massenspektrum bewiesen. Zusätzliche starke Signale bei 392 und 262 Masseneinheiten zeigen den thermischen Zerfall von VI an (Rk. 3), der auf einer einfachen Si-N-Umgruppierung mit nachfolgender H-Wanderung beruht, wie sie in länger-kettigen SiN-Systemen oft beobachtet werden. Versuche, VI gemäß Rk. (4) in ein [4.9.4]-Dispirosystem **45** umzuwandeln, scheiterten. Stattdessen trat eine Umgruppierung zu **41**, 1 und **39**, 1 ein, ähnlich der in Rk. (3) abgelaufenen.

39

Schema 23.

Tab. VII. Überblick über die Verbindungen des Systems **39**.

39	1	2	3	4	5	6
R	me	et	me	et	me	me
R'	me	me	et	et	me	me
R''	me	me	me	ph	Cl	Cl
Ausbeute aus Verb. 4	90	91	90	80	56	—
Schmp.	11	12	13	14	11	11
	30				66	
Sdp.	50	70	66	83	142	
	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	

[%]
[°C]
[Torr]

Freie Valenzen = Methyl.

Schema 24.

45

14. Fünfringspirosilazane mit einem Heteroatom im spiralen Zentrum

Sie konnten in Form der Systeme $\text{Si}_4\text{N}_4\text{Ge}$ ³⁴, $\text{Si}_4\text{N}_4\text{Sn}$ ³⁴, $\text{Si}_4\text{N}_4\text{Ti}$ ³² und $\text{Si}_4\text{N}_4\text{Zr}$ ³⁴ synthetisiert werden; sie entsprechen dem Spirosilazan Si_5N_4 (26).

Während sich die Verbindungen **35 B**, 2 und **35 E**, 1 (Tab. VIII) direkt gemäß Schema 25, Rk (1) bilden (X = Br für El = Ti, sonst = Cl), mußte für **35 A**, 1 und **35 B**, 1 der wesentlich weitere Weg über Rkk. (2–5b) eingeschlagen werden.

Schema 25.

Die Spirane des Systems **35** sind feste Verbindungen mit Schmelzpunkten zwischen 70 und 110 °C. Sie kristallisieren sehr gut aus nichtpolaren organischen Lösungsmitteln. Während die Verbindungen mit einem Hauptgruppenelement im spiralen Zentrum farblos sind, sind die mit Ti und Zr gelb gefärbt. Die hydrolytische Empfindlichkeit nimmt stark von **35 A** nach **35 E** hin zu. **35 E**, **1** zerfließt an der Luft rasch zu einer braunen Flüssigkeit.

Die ^1H -NMR-Spektren zeichnen sich durch große Einfachheit aus. Die Verschiedenartigkeit des spirala-

Tab. VIII. Überblick über die Verbindungen des Systems **35**.

35	A 1	B 1	2	C 1	D 1	E 1
El	Si	Ge	Ge	Sn	Ti	Zr
R	me	me	et	me	me	me
Rk.	2-5a	2-5b	1	1	1	1
Ausbeute	43	29	23	38	61	31
Schmp.	107	96	83	86	105	76
						[°C]

len Zentralatoms wirkt sich nur noch auf die NCH_3 -, nicht mehr auf die SiCH_3 -Protonen aus. Die Massenspektren sind durch die jeweilige Isotopenverteilung charakterisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse von **35 D**, **1**³² zeigt, daß die beiden Fünfringsysteme nahezu planar sind und senkrecht aufeinander stehen (siehe auch Schema 20).

15. Fünfringspirosilazane mit mehreren spiralen Zentren (42-44)

Versuche, Verbindung **4**, **11** durch Erhitzen in Gegenwart katalytischer Mengen an Ammoniumsulfat in ein Trispirosystem **46** zu überführen, sind bisher erfolglos geblieben. Stattdessen bildete sich überraschenderweise Verbindung **42**, **1**, das Derivat eines bisher unbekannten Dispirosystems **42**. Bei der Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fiel **42**, **1** mit Ausbeuten von 20% an (Schema 27, Rk. 2).

Schema 28.

42, 1, ein farbloser Feststoff, zersetzt sich bei 252 °C. Er ist in heißem Benzol und in kalten polaren organischen Solventien löslich, und er ist nahezu empfindlich gegen feuchte Luft. In seinem Massenspektrum dominiert, neben M^+ mit 529, der Basispeak $M^+ - SO_4^{35}$.

Setzt man das metallierte 4, 11 mit Silicium- oder Germaniumtetrachlorid um, so bilden sich nicht Derivate von [4.3]-Spirosystemen (wie etwa 39, 6), sondern der Di- und Trispirosysteme 43 und 44.

Liegt die Bildung des Germanium-[4.7.4]-Dispirosilazans (43) im Erwartungsbereich, so muß die leichte Bildung des [4.3.3.4]-Trispirosilazans 44 überraschen. Im Falle der Spirosilazane des Typs 35 hatten sich Silicium und Germanium sehr ähnlich verhalten.

43, 1 ist ein farbloser Farbstoff, der sich bei 177 °C zersetzt. Er ist nicht sehr löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Das NMR-Spektrum ist sehr einfach, mit 2 Signalen im NCH_3 - und einem im $SiCH_3$ -Bereich. Kompliziert wirkt dagegen das Massenspektrum, infolge der zwei Ge- und vier Cl-Atome. Dennoch entspricht der Molekülpeak $M^+ = 808$ dem Molekulargewicht.

44, 1 bildet sich gemäß Schema 28, Rk. 2 mit einer Ausbeute von 40%. Es kristallisiert in farb-

losen Nadeln, die bei 129 °C schmelzen. Seine Empfindlichkeit gegenüber Wasser ist wesentlich geringer als bei der verwandten Verbindung 39, 1. Nur zwei Signale im NCH_3 - und eines im $SiCH_3$ -Bereich des 1H -NMR-Spektrums wie der Molekülpeak $M^+ = 548$ im Massenspektrum bestätigen neben der Röntgenstrukturanalyse (vgl. Schema 21) die Struktur dieser Verbindung.

16. Ausblick

Der überwiegende Teil der geschilderten Ergebnisse wurde in den letzten drei, vier Jahren erarbeitet. Es mag hieraus hervorgehen, wie vielfältig die Möglichkeiten im Hinblick auf Synthese und Eigenschaften neuer Ringverbindungen auf der Grundlage Silicium Stickstoff Heteroelement sind. Dabei wurden an dieser Stelle nur die fünfgliedrigen Ringsysteme abgehandelt. Vergegenwärtigt man sich, daß die Chemie der Cyclosilazane heute, gut 25 Jahre nach ihrer Entdeckung, erst dort steht, wo die Chemie der organischen N-Heterocyclen um die Jahrhundertwende angekommen war, so läßt sich prophezeien, daß auf diesem Gebiet noch ein weites Feld fruchtbarer Entdeckungen vor uns liegt.

¹ S. D. BREWER u. C. P. HABER, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3888 [1948].

² U. WANNAGAT, Chemiker-Ztg. **97**, 105 [1973].

³ F. S. KIPPING u. J. E. SANDS, J. Chem. Soc. **119**, 330, 848 [1921]; H. GILMAN u. G. L. SCHWEBKE, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1016 [1963].

⁴ E. HENGGE, R. PETZOLD u. U. BRYCHCY, Z. Naturforsch. **20b**, 395 [1965].

⁵ U. WANNAGAT, Angew. Chem. **76**, 234 [1964]; U. WANNAGAT u. O. BRANDSTÄTTER, Monatsh. Chem. **97**, 1352 [1966].

⁶ U. WANNAGAT, Angew. Chem. **77**, 626 [1965]; Pure appl. Chem. **13**, 263 [1966].

⁷ N. WIBERG, unveröffentlicht.

⁸ I. UGI, H. PERLINGER u. L. BEHRINGER, Chem. Ber. **91**, 2324 [1958].

- ⁹ U. WANNAGAT u. E. BOGUSCH, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 13 [1965].
- ¹⁰ M. SCHLINGMANN u. U. WANNAGAT, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (Neue Ringe 22. Mitt.).
- ¹¹ H. NÖTH und P. KONRAD, Z. Naturforsch. **30b**, 681 [1975].
- ¹² U. WANNAGAT, E. BOGUSCH u. F. RABET, Z. Anorg. Allg. Chem. **385**, 261 [1971].
- ¹³ U. WANNAGAT u. M. SCHLINGMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 7 [1974].
- ¹⁴ U. WANNAGAT u. E. BOGUSCH, Monatsh. Chem. **102**, 1806 [1971].
- ¹⁵ J. W. CONNOLLY, B. F. STOCKTON, C. M. EMERICK u. E. A. BERNHEIM, Inorg. Chem. **9**, 93 [1970].
- ¹⁶ U. WANNAGAT u. M. SCHLINGMANN, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (SiN 132. Mitt.).
- ¹⁷ M. SCHLINGMANN u. U. WANNAGAT, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (Neue Ringe 28. Mitt.).
- ¹⁸ U. WANNAGAT u. A. KÖNIG, unveröffentlicht.
- ¹⁹ W. SUNDERMEYER, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 50 [1961].
- ²⁰ G. R. WILSON u. A. G. SMITH, J. Org. Chem. **26**, 557 [1961].
- ²¹ M. KUMADA, M. YAMAGUCHI, Y. YAMAMOTO, J. NAKAJIMA u. J. SHIINA, J. Org. Chem. **21**, 1264 [1956].
- ²² U. WANNAGAT, H. AUTZEN u. M. SCHLINGMANN, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (SiN 131. Mitt.).
- ²³ U. WANNAGAT, O. SMREKAR u. R. BRAUN, Monatsh. Chem. **100**, 1916 [1969].
- ²⁴ I. GEISLER u. H. NÖTH, Chem. Commun. **1969**, 775.
- ²⁵ U. WANNAGAT, G. EISELE u. M. SCHLINGMANN, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (SiN 140. Mitt.).
- ²⁶ U. WANNAGAT, H. SEIFERT u. M. SCHLINGMANN, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ²⁷ U. WANNAGAT, M. SCHLINGMANN u. H. AUTZEN, Chemiker-Ztg. **98**, 111, 372 [1974].
- ²⁸ U. WANNAGAT u. H. AUTZEN, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (Neue Ringe 25. Mitt.).
- ²⁹ H. AUTZEN u. U. WANNAGAT, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (Neue Ringe 26. Mitt.).
- ³⁰ U. WANNAGAT u. M. SCHLINGMANN, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (Neue Ringe 27. Mitt.).
- ³¹ U. WANNAGAT, M. SCHLINGMANN, Y. HIBA u. R. SCHÄCHTER (unveröffentlicht).
- ³² H. BÜRGER, K. WIEGEL, U. THEWALT u. D. SCHOMBURG, J. Organomet. Chem. **87**, 301 [1975].
- ³³ D. STRUCKMEIER u. D. SCHMID, TU Braunschweig, unveröffentlicht.
- ³⁴ M. SCHLINGMANN u. U. WANNAGAT, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (Neue Ringe 23. Mitt.).
- ³⁵ M. SCHLINGMANN u. U. WANNAGAT, unveröffentlicht (Neue Ringe 29. Mitt.).