Neue Silaza- und Silaoxaza-spiro[4.4]nonane und [4.5]decane*

Novel Silaza- and Silaoxaza-spiro[4,4]nonanes and [4,5]decanes*

Ulrich Wannagat und Gerd Eisele**

Braunschweig, Technische Universität, Institut für Anorganische Chemie

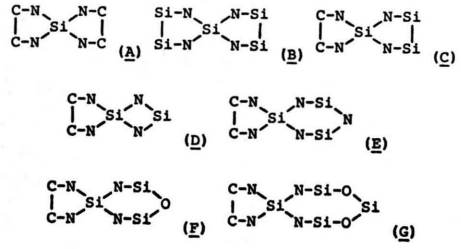
Z. Naturforsch. **33b**, 471–474 (1978); eingegangen am 28. Februar 1978

Preparation, Properties, Spiranes, Structure

The formerly unknown spiro systems *C–F* (Scheme I) with silicon in the spiral center and C, Si, N and O in the framework were synthesized *via* reactions 2–6 and confirmed in their structure by elemental analysis and spectroscopic data (Table I).

1. Einführung

In Weiterführung ausgedehnter Untersuchungen über Spirosilazane konnten wir das den bereits bekannten symmetrischen Spirosilazanen *A* [1] und *B* [2] entsprechende unsymmetrische System *C* erstmalig herstellen. Während sich System *E* direkt aus difunktionellen Bausteinen aufbauen ließ, fielen *D* und *F* nur durch gleichzeitige $Sime_2O$-Eliminierung bei Versuchen zur Synthese von *F* bzw. *G* an.



2. Darstellung der neuen Verbindungen

Alle Darstellungsmethoden folgten dem Prinzip der Ringbildung durch Kondensation α,ω-difunktioneller Bausteine in hoher Verdünnung [3] nach den Methoden $3+1$, $3+2$, $3+3$, $3+5$, $1+4$ und $1+5$ (Bausteingliedzahl). Als Ausgangsverbindungen dienten einerseits 2.2-Dichlor-1.3-diaza-2-sila-cyclopentane wie *I* und daraus leicht darstellbare 2.2-Bis(alkylamino)-Derivate II 1–3 [4] in ihrer (N)Li-metallierten Form (siehe Schema I).

I ließ sich mit metalliertem N.N′-Dimethylethylendiamin (III) gemäß Rk. 1 in mäßiger Ausbeute in das noch nicht bekannte Derivat *A* 1 der sonst gut untersuchten Substanzklasse der 5-Sila-spiro[4.4]-nonane überführen. Dagegen scheiterten Versuche, in analoger Weise mit metalliertem 1.3-Bis(methylamino)tetramethyldisiloxan zum Spirosystem *F* zu gelangen.

II setzte sich mit 1.2-Dichlortetramethyldisilan (V) gemäß Rk. 2 mit Ausbeuten um 50% zu den 1.4.6.9-Tetraza-5.7.8-trisila-spiro[4.4]nonanen *C* um, doch ließen die notwendigen Reinigungsoperationen die Reinausbeuten auf 20–30% absinken. Analog konnte mit 1.3-Dichlorpentamethyldisilazan (VI) über Rk. 3 das 1.4.6.8.10-Pentaza-5.7.9-trisila-spiro-[4.5]decan-System *E* erhalten werden. Auch hier war die Ausbeute allerdings unbefriedigend. Versuche zur Optimierung der Ausbeuten wurden in keinem Falle angestellt.

Nicht erwartet, wenn auch nicht völlig überraschend, verliefen die Umsetzungen von II mit 1.3-Dichlortetramethyldisiloxan (VII) und mit 1.5-Dichlorhexamethyltrisildioxan (VIII). Statt des über Rk. 5 vorgesehenen Spirosystems *F* entstand mit VII unter $Sime_2O$-Eliminierung das Spirosystem *D*. Dieses war wesentlich leichter durch Umsetzung von II mit Dimethyldichlorsilan (IX) zugänglich geworden [4]. Das System *F* entstand jedoch, als man statt seiner das Spirosystem *G* über Rk. 6 erhalten wollte, wieder unter $Sime_2O$-Eliminierung. Solche $Sime_2O$-Eliminierungen waren u. a. auch bei Ringschlußsynthesen zu 1.5-Diaza-2.4-disila-3-oxa-cycloheptanen und zu 1.7-Diaza-2.4.6-trisila-3.5-dioxa-cyclononanen beobachtet worden [5].

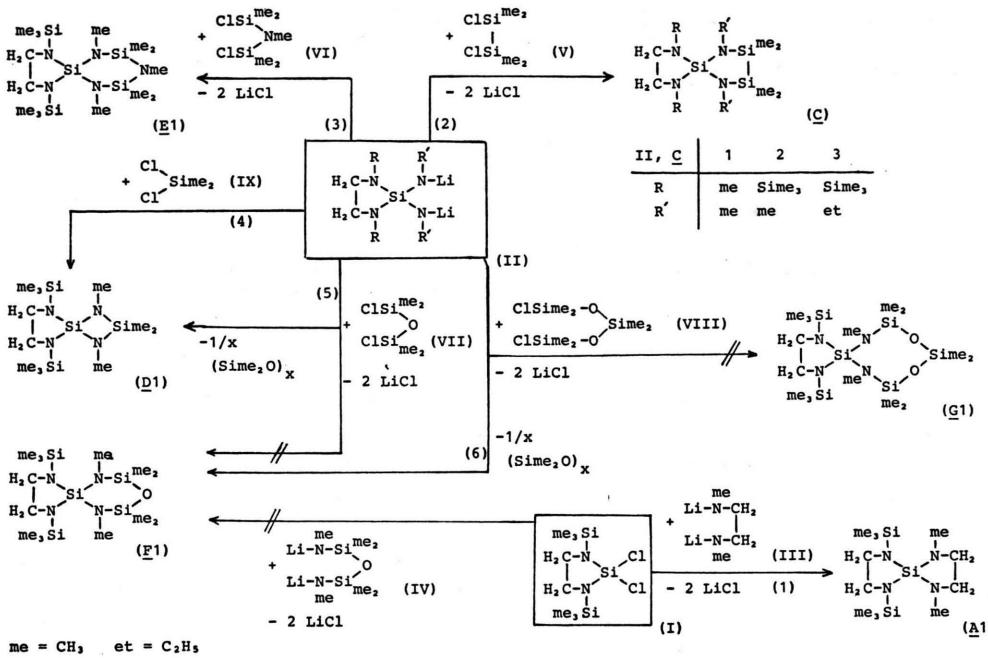
3. Eigenschaften

Die neu dargestellten Verbindungen liegen bei Raumtemperatur teils als farblose Flüssigkeiten (*A* 1, *F* 1), teils als niedrigschmelzende, nadelige Kristalle vor (Tab. I). Es überrascht der relativ hohe Schmelzpunkt des Ethylderivates *C* 3. Die

* Beiträge zur Chemie der Siliciumstickstoff-Verbindungen. 150. Mitteilung. 149. Mitt.: G. Eisele, H. Autzen u. U. Wannagat, Monatsh. Chem., im Druck.

** Mit Auszügen aus der Dissertation G. Eisele, Techn. Univ. Braunschweig 1978.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Wannagat, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Pockelsstr. 4, *D-3300 Braunschweig*.



Schema I. Reaktionswege zu den neuen Spirosilazanen und Spirosiloxazanen *A–F*.

angegebenen Siedepunkte der festen Verbindungen *C* 2, *C* 3 und *E* 1 ergaben sich bei der Abdestillation aus dem Rohprodukt, in dem sie in nicht besonders guter Ausbeute vorlagen. Die auch sonst zu beobachtende starke Erniedrigung des Siedepunktes bei Ersatz von O durch NCH_3 in Cyclosil(ox)azanen scheint im Falle *E* 1/*F* 1 noch ausgeprägter als üblich. Die festen Verbindungen lassen sich alle aus Petrolether umkristallisieren – teils unter Kühlung auf —15° C; sie liegen offensichtlich nicht in den wachsweichen Formen plastischer Kristalle wie viele andere Cyclosilazane vor.

Alle Verbindungen lösen sich leicht in gebräuchlichen inerten organischen Lösungsmitteln. Beim Stehenlassen zersetzen sie sich langsam unter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit und riechen dann aminartig.

4. Strukturbeweise

Neben der *Elementaranalyse* sprechen kryoskopische *Molmasse*bestimmungen und die *Molrefraktionen* nach Lorentz-Lorenz (MR_L) und nach Eisenlohr (MR_E) für die angegebenen Summenformeln (Tab. I). Bei den letzteren ist wie bei anderen von Ethylendiamin abgeleiteten Spirosilazanen [4] eine Verminderung des gefundenen vom berechneten Wert um etwa 10 Einheiten festzustellen; offensichtlich liegen hier strukturspezifische Bindungsparameter vor. Die *Massenspektren* wurden nur auf den Molpeak M^+, der bei allen Verbindungen aufgefunden wurde, und den Basispeak BP hin untersucht. Dieser war teils mit M^+ identisch (*C* 1, *C* 3), teils lag er bei $M^+ + H$ (O-Derivat *F* 1) oder $M^+–CH_3$ (*C* 2, *E* 1), und nur bei *A* 1 lag ein niederes Fragment nicht bekannter Zusammensetzung vor. In den *Protonenresonanzspektren* war völlige Übereinstimmung in Lage und Intensität der Signale mit den vorgeschlagenen Strukturen zu erkennen. Einige Routineaufnahmen von *IR-Spektren* lieferten weitere Strukturbestätigungen mit der δ(N)SiCH$_3$ bei 1245–1255, zweier νCN bei 1110 und 1080 und zweier ν_{as}SiNSi-Banden bei 950 und 930 ($\pm$ 5) cm^{-1}.

5. Experimentelles

1.4-Bis(trimethylsilyl)-6.9-dimethyl-1.4.6.9-tetraza-5-sila-spiro[4.4]nonan (*A* 1)

(Rk. 1) 4,85 g 90-proz. N.N′-Dimethylethylendiamin (0,05 mol) in 200 ml Petrolether (50/70 °C) (= PE) werden mit 43 g 15-proz. Butyllithiumlösung in n-Hexan versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit weiteren 300 ml PE tropft man 15,1 g (0,05 mol) 1.4-Bis(trimethylsilyl)-2.2-dichlor-1.3-diaza-2-sila-cyclopentan (I), in 100 ml PE/THF (3:1) gelöst, hinzu, rührt 16 h bei 20 °C und 4 h unter Sieden weiter, läßt den Ansatz 2 Tage stehen – die Lösung hat sich von Türkis nach Gelb verfärbt –, filtriert von den braunen und flockigweißen Niederschlägen über eine Schicht Na_2SO_4,

Tab. I. Physikalische, elementar- und strukturanalytische Daten der neu dargestellten Verbindungen.

Lfd. Nr.		*A* 1	*C* 1	*C* 2	*C* 3	*E* 1	*F* 1
Schmp.	[°C]	–	22	27	85	57	–
Sdp.	[°C/Torr]	74/0,35	85/5	103/0,09	112/0,04	110/0,2	64/0,1
n_D^{20}		1,4632					1,4552
D_4^{20}	[g/ml]	0,9371					0,9313
MR_L	ber.	93,71					120,9
	gef.	93,11					122,6
MR_E	ber.	473,9					621,5
	gef.	463,4					612,5
Summenformel		$C_{12}H_{32}N_4Si_3$	$C_{10}H_{28}N_4Si_3$	$C_{14}H_{40}N_4Si_5$	$C_{16}H_{44}N_4Si_5$	$C_{15}H_{43}N_5Si_5$	$C_{14}H_{40}N_4OSi_5$
Mol-	ber.	316,67	288,62	404,93	432,99	433,97	420,93
masse	gef.[a]	315	279	397	440	427	–
Massen-	M^+	316	288	404	432	433	420
spektr.	BP	75	288	389	432	418	421
% C	ber.	45,51	41,62	41,52	44,38	41,51	39,95
	gef.	44,8	41,9	41,2	44,0	41,1	40,4
% H	ber.	10,19	9,78	9,96	10,24	9,99	9,58
	gef.	10,0	10,2	9,3	10,4	10,2	9,5
% N	ber.	17,69	19,41	13,84	12,94	16,14	13,31
	gef.	–	19,0	–	–	–	–
% Si	ber.	26,61	29,19	34,68	32,43	32,36	33,36[b]
	gef.	26,6	29,1	33,7	32,4	31,9	32,9
^{1}H-NMR-Spektrum (Lsgm., innerer Standard: Benzol; chemische Verschiebung in τ [ppm]; in Klammern relative Intensitäten)							
$N–CH_2$	ring	7,00 S 7,05 S (8)	6,81 S (4)	6,91 S (4)	7,03 S (Σ 8)	6,88 S (4)	6,91 S (4)
$N–CH_2$	kette				6,98 Q[c]		
$N–CH_3$		7,52 S (6)	7,38 S 7,46 S (Σ 12)	7,51 S (6)		7,44 S 7,53 S (Σ 9)	7,36 S (6)
$C–CH_3$					8,82 T[c] (6)		
$Si(CH_3)_2$			9,66 S (12)	9,76 S	9,68 S	9,71 S	9,61
$Si(CH_3)_3$		9,76 S (18)		9,86 S (Σ 30)	9,76 S (Σ 30)	9,67 S (Σ 30)	(30)

[a] Kryoskop. in Benzol; [b] % O ber. 3,80; [c] J_{HCCH} 7,5 Hz.

zieht das Lösungsmittel ab und destilliert frakt. im Vakuum. 2 g unumgesetztes I scheiden sich in der Brücke fest ab; das flüssige Destillat liefert bei erneuter Dest. bei 74 °C/0,35 Torr 4,4 g (28%) *A* 1.

1.4-Bis(methyl- bzw. trimethylsilyl)-6.9-dialkyl-7.7.8.8-tetramethyl-1.4.6.9-tetraza-5.7.8-trisila-spiro-[4.4]nonane (*C* 1–3)

(Rk.2) 0,05 mol 1.3-Bis(methyl- bzw. trimethylsilyl)-2.2-bis(alkylamino)-1.3-diaza-2-sila-cyclopentan (II 1–3) [4] in 500 ml PE werden mit 43 g Butyllithiumlösung (wie bei Rk.1) versetzt und 4 h unter Rückflußsieden erwärmt. Zu der erkalteten Suspension von II tropfen unter raschem Rühren 0,05 mol (9,34 g) Dichlortetramethyldisilan (V) in 150 ml PE/THF (2:1) (zu II 1 bei 0 °C, II 2 bei 20 °C, II 3 bei —15 °C). Nach halbtägigem Weiterrühren erhitzt man 1 h unter Rückfluß, engt auf etwa 200 ml ein, filtriert, zieht das restliche Lösungsmittel ab und destilliert das Rohprodukt frakt. im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne. Die noch leicht verunreinigten Produkte werden mehrfach aus PE unter Stehenlassen im Kühlschrank umkristallisiert, wobei die jeweilige Trennung der Kristalle vom Lösungsmittel bei *C* 1 und *C* 2 über gekühlte Fritten (Arbeitstechnik siehe [6]) erfolgt. Die Reinausbeuten betragen: *C* 1 2,1 g (15%), *C* 2 4,0 g (20%), *C* 3 7,0 g (32%).

5.7.9-Trisila-spiro[4.5]decane
1.4-Bis(trimethylsilyl)-6.7.7.8.9.9.10-heptamethyl-1.4.6.8.10-pentaza- (*E* 1)

(Rk.3) Zu einer wie bei Rk.2 bereiteten Suspension von II 2 tropfen unter Rühren und Eiskühlung 10,8 g (0,05 mol) 1.3-Dichlorpentamethyldisilazan (VI) in 100 ml PE/10 ml THF, wobei sofort LiCl-Abscheidung einsetzt. Man rührt noch einen halben Tag bei 20 °C weiter, erhitzt kurz zum Sieden,

filtriert, zieht das Lösungsmittel ab und dest. den Rückstand frakt. im Ölpumpenvakuum. Das bei 110 °C/0,2 Torr anfallende zähflüssige Destillat erstarrt im Kühlschrank. Durch Umkristallisation aus PE erhält man 2,4 g (11%) an *E* 1 in weißen Nadeln.

1.4-Bis(trimethylsilyl)-6.7.7.9.9.10-hexamethyl-1.4.6.10-tetraza-8-oxa- (*F* 1)

(Rk.6) Bei einer zu Rk.3 analogen Reaktionsführung unter Zutropfen von 14,0 g (0,05 mol) 1.5-Dichlor-hexamethyltrisildioxan (VIII) statt VI und Reinigung durch zweimalige Vakuumdestillation fallen 3,1 g (14%) an *F* 1 an. Daß es sich hierbei nicht um das erwartete *G* 1 handelt, geht aus Elementar- und Strukturanalysen (Tab. I) eindeutig hervor.

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

[1] D. Kummer u. E. G. Rochow, Z. Anorg. Allg. Chem. **321**, 21 (1963); C. H. Yoder u. J. J. Zukkerman, Inorg. Chem. **3**, 1329 (1964).
[2] M. Schlingmann u. U. Wannagat, Z. Anorg. Allg. Chem. **419**, 108 (1976).
[3] U. Wannagat, Chemiker-Ztg. **97**, 105 (1973).
[4] G. Eisele, H. Autzen u. U. Wannagat, Monatsh. Chem., im Druck; SiN 149.
[5] U. Wannagat u. G. Eisele, Monatsh. Chem., im Druck; SiN 148.
[6] U. Wannagat u. M. Schlingmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **419**, 48 (1976).