Darstellung und Molekülstruktur von 1.3.5.7-Tetraaza-2.4.6.8-tetrasilabicyclo[3.3.0]octan

Preparation and Molecular Structure of 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetrasilabicyclo[3,3,0]octane

William Clegg, Hans Hluchy, Uwe Klingebiel* und George M. Sheldrick*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen
Z. Naturforsch. **34b**, 1260–1263 (1979); eingegangen am 14. Mai 1979

Fluoro-Silyl-Hydrazines, Cyclisation, Crystal Structure

The structure of the title compound **1** has been determined from X-ray diffractometer data. **1** is formed by reaction of dilithiated hydrazine with N,N-bis(fluorodimethylsilyl)-2,4,6-trimethylaniline. **1** has approximate D_2 symmetry with planar nitrogen atoms. A $>N-N<$ -unit is shared by the two five-membered rings.

Einleitung

Kondensationsreaktionen von Aminohalogensilanen mit Hydrazinen unter Bildung von acyclischen und cyclischen Silylhydrazin-Verbindungen wurden vor allem von Wannagat und Mitarbeitern [1–4] untersucht. Eine variierte Darstellungsmethode basiert auf der im Vergleich zu anderen Halogensilanen stärkeren Si-F-Bindungsenergie, die den schrittweisen Aufbau der Silylhydrazin-Ringsysteme über die primäre Lithiierung der offenkettigen Fluorsilylhydrazine ermöglicht [5–7].

Schema.

Der im Formelbild vorgeschlagene Reaktionsverlauf kann auf Grund von Substitutionsreaktionen der Lithiumsalze als gesichert angesehen werden [6, 8].

Ziel dieser Arbeit war, diesen Reaktionsweg zur Synthese eines Bicyclus zu nutzen. Die Darstellung einer bicyclischen Verbindung als Reaktionsprodukt der Umsetzung des N,N-Bis(chlordimethylsilyl)-methylamins mit freiem Hydrazin ist in der Literatur zwar bereits beschrieben [3, 4], jedoch wurde hier die mögliche Bildung zweier isomerer Verbindungen diskutiert.

Mit der Verwendung von 2.4.6-Trimethylanilin als Aminkomponente erhielten wir in der Reaktion von dilithiertem Hydrazin mit N,N-Bis(fluordimethylsilyl)-2.4.6-trimethylanilin [8] einen kristallinen Festkörper der die endgültige Klärung dieses Problems durch eine Strukturanalyse ermöglichte.

Nach der Isolierung fünfgliedriger Ringe [5–8] sowie aufgrund des in der Umsetzung freiwerdenden Hydrazins wird für die Bildung von **1** von uns folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. G. M. Sheldrick oder Dr. U. Klingebiel.

Tab. I. Atomare Lageparameter ($\times 10^4$) und anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
C(1)	2500	1476(3)	2500	170(8)	30(4)	224(11)	0	78(8)	0
C(2)	2500	2249(3)	2500	100(6)	36(4)	155(8)	0	50(6)	0
C(3)	2070(4)	2604(2)	1565(5)	93(4)	48(3)	113(4)	— 27(3)	31(3)	— 6(2)
C(4)	2061(3)	3298(2)	1548(4)	69(3)	46(2)	71(3)	— 9(2)	13(2)	2(2)
C(5)	1580(4)	3637(2)	506(4)	99(4)	76(3)	75(4)	— 27(3)	— 7(3)	4(3)
C(6)	2500	3649(2)	2500	65(3)	32(3)	61(4)	0	14(3)	0
N(7)	2500	4368(2)	2500	57(3)	34(2)	43(3)	0	10(2)	0
Si(8)	3504(1)	4861(1)	2189(1)	53(1)	41(1)	44(1)	1(1)	16(1)	6(1)
C(9)	4720(3)	4861(2)	3276(4)	59(3)	87(3)	74(3)	12(3)	9(2)	3(2)
C(10)	3869(4)	4659(2)	872(4)	92(3)	67(3)	64(3)	— 1(2)	35(3)	16(2)
N(11)	2855(2)	5616(1)	2091(2)	59(2)	41(2)	49(2)	2(1)	29(1)	4(1)
Si(12)	2802(1)	6379(1)	1460(1)	57(1)	38(1)	39(1)	3(1)	16(1)	1(1)
C(13)	1760(4)	6430(2)	199(3)	97(4)	87(3)	49(3)	— 8(3)	7(3)	17(3)
C(14)	4100(4)	6553(2)	1102(4)	89(3)	66(3)	72(3)	2(2)	46(3)	— 11(2)
N(15)	2500	6865(2)	2500	53(2)	32(2)	39(3)	0	11(2)	0
C(16)	2500	7584(2)	2500	53(2)	33(2)	35(3)	0	14(2)	0
C(17)	1553(3)	7938(2)	2103(3)	48(2)	42(2)	42(2)	1(2)	10(2)	3(2)
C(18)	500(3)	7598(2)	1656(4)	54(2)	62(3)	72(3)	1(2)	4(2)	1(2)
C(19)	1577(3)	8629(2)	2114(3)	57(2)	48(2)	49(3)	3(2)	18(2)	11(2)
C(20)	2500	8983(2)	2500	71(4)	42(3)	49(4)	0	26(3)	0
C(21)	2500	9745(3)	2500	105(5)	34(3)	105(6)	0	39(4)	0

C(1) — C(2)	155,5(9)	C(21) — C(20)	153,4(7)
C(2) — C(3)	138,9(6)	C(20) — C(19)	138,6(4)
C(3) — C(4)	139,7(6)	C(19) — C(17)	139,2(5)
C(4) — C(5)	149,3(6)	C(17) — C(18)	151,9(5)
C(4) — C(6)	140,4(5)	C(17) — C(16)	141,2(4)
C(6) — N(7)	144,9(6)	C(16) — N(15)	144,8(6)
N(7) — Si(8)	174,1(2)	N(15) — Si(12)	174,4(2)
Si(8) — C(9)	185,1(4)	Si(12) — C(13)	185,3(4)
Si(8) — C(10)	186,5(5)	Si(12) — C(14)	185,9(5)
Si(8) — N(11)	172,6(3)	Si(12) — N(11)	172,5(3)
N(11) — N(11)'	151,9(6)		
C(1) — C(2) — C(3)	121,0(3)	C(21) — C(20) — C(19)	121,0(2)
C(3) — C(2) — C(3)'	118,0(6)	C(19) — C(20) — C(19)'	118,0(4)
C(2) — C(3) — C(4)	122,0(5)	C(20) — C(19) — C(17)	122,3(3)
C(3) — C(4) — C(5)	118,2(4)	C(19) — C(17) — C(18)	118,1(3)
C(3) — C(4) — C(6)	119,3(4)	C(19) — C(17) — C(16)	119,0(3)
C(5) — C(4) — C(6)	122,5(4)	C(18) — C(17) — C(16)	122,9(3)
C(4) — C(6) — C(4)'	119,6(5)	C(17) — C(16) — C(17)'	119,4(4)
C(4) — C(6) — N(7)	120,2(2)	C(17) — C(16) — N(15)	120,3(2)
C(6) — N(7) — Si(8)	124,7(1)	C(16) — N(15) — Si(12)	124,1(1)
Si(8) — N(7) — Si(8)'	110,5(2)	Si(12) — N(15) — Si(12)'	111,8(2)
N(7) — Si(8) — C(9)	112,9(2)	N(15) — Si(12) — C(13)	112,1(2)
N(7) — Si(8) — C(10)	114,6(2)	N(15) — Si(12) — C(14)	115,7(2)
N(7) — Si(8) — N(11)	98,3(1)	N(15) — Si(12) — N(11)	98,5(1)
C(9) — Si(8) — N(11)	112,1(2)	C(13) — Si(12) — N(11)	113,3(2)
C(10) — Si(8) — N(11)	109,8(2)	C(14) — Si(12) — N(11)	109,2(2)
C(9) — Si(8) — C(10)	108,8(2)	C(13) — Si(12) — C(14)	108,0(2)
Si(8) — N(11) — N(11)'	107,7(1)	Si(12) — N(11) — N(11)'	110,0(1)
Si(8) — N(11) — Si(12)	142,1(2)		

Tab. II. Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (Grad).

Der primär gebildete Monocyclus wird unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen nicht abgefangen; das dilithiierte Hydrazin reagiert hier bevorzugt als Lithierungsreagenz und führt somit zur sofortigen Bildung von **1**.

Experimenteller Teil

Die Umsetzung wurde unter Ausschluß von Luft-feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre ausgeführt. — ¹H-NMR-Spektrum: 30-proz. Lösung CH₂Cl₂, TMS intern; Kernresonanzgerät Bruker 60 E. — ²⁹Si-NMR-Spektrum: 50-proz. Lösung in C₆F₆, TMS intern;

Abbildung. Struktur des Moleküls von **1**: ORTEP-Plot.

Kernresonanz Bruker HX 8. – Massenspektrum: Spektrometer CH-5 der Fa. Varian MAT (Angabe der Peaks mit mehr als 5% Basispeak). Die Molmassenbestimmung erfolgte massenspektroskopisch.

1.3.5.7-Tetraaza-2.4.6.8-tetrasilabicyclo[3.3.0]octan (**1**)

Eine Lösung von 0,2 mol N,N-Bis(fluordimethylsilyl)-2.4.6-trimethylanilin [8] in 150 ml Petrolether (PE) wird unter Rühren und Eisbadkühlung mit einer Aufschlammung von 0,2 mol dilithiiertem Hydrazin in 200 ml PE versetzt. Die Reaktion verläuft exotherm. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel sowie das freigesetzte Hydrazin i. Vak. abdestilliert. Die Reinigung von **1** erfolgte durch Sublimation i. Vak. Kristalle wurden durch Umkristallisation in Hexan erhalten. Schmp. 163 °C. Ausbeute (bezogen auf eingesetztes N,N-Bis(fluordimethylsilyl)-2.4.6-trimethylanilin) 45 g (85%). – MS (70 eV): $m/e = 527$ (3, M^+), 467 (70), 408 (100). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,18$ (SiCH_3), 2,23 ($4\text{-C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$), 2,27 ($2.6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$), 6,83 (C_6H_2) ppm. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 0,1$ ppm.

$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Si}_4$ (527,0)

Ber.	C 59,25	H 8,80,
Gef.	C 59,17	H 9,10.

Kristallstruktur

Mit einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71,069$ pm) wurden 1698 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $2\theta \leq 50^\circ$ gesammelt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 0,20$ mm^{-1}). Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Synthese gelöst und nach dem Kleinsten-Quadrat-Verfahren anisotrop verfeinert. Die Moleküle liegen entlang 2-zähligen Achsen. Daher sind die Wasserstoffatome der Methylgruppen C(1) und C(21) ungeordnet. Alle anderen Wasserstoffatome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden. Sie wurden dann geometrisch positioniert und

nach der Methode der bedingten Ausgleichsrechnung isotrop verfeinert ($\text{C-H} = 96$ pm, $\text{H-C-H} = 109,5^\circ$, Methylgruppen als starre Atomgruppen verfeinert). Die abschließenden R -Werte sind $R_1 = 0,049$ und $R_2 = 0,061$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese enthielt keine wesentlichen Maxima. Das Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0,00093 |F_o|^2$ ergab eine ebene Varianzanalyse.

Die abschließenden Parameter der Strukturuntersuchung sowie die Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen zusammengestellt. Die Abbildung enthält einen ORTEP-Plot von **1**. Die Tabellen von Strukturfaktoren und Wasserstoffatomparametern können bei den Autoren angefordert werden.

1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 1291,0(3)$, $b = 2013,5(4)$, $c = 1259,9(3)$ pm, $\beta = 102,28(2)^\circ$. Die Zelle enthält 4 Moleküle.

Das Molekül besitzt genau C_2 -Symmetrie (kristallographisch 2-zählige Achse durch N(7), N(15) und die beiden Mesitylgruppen) und ungefähr D_2 (222) Symmetrie. Innerhalb der Fehlergrenze ist N(11) planar; N(7) und N(15) müssen wegen der Symmetrie planar sein. Die fünfgliedrigen Ringe sind aber nicht planar: die Torsionswinkel $\text{Si}(8)\text{-N}(11)\text{-N}(11')\text{-Si}(8')$ und $\text{Si}(12)\text{-N}(11)\text{-N}(11')\text{-Si}(12')$ sind $-45,0(3)$ und $-37,0(3)^\circ$.

Diskussion

Si_4N_2 -Struktureinheiten wurden bisher am Tetrasilylhydrazin in der Gasphase ($\text{N-N } 146(2)$, $\text{Si-N } 173,1(4)$ pm, $\text{Si-N-Si } 129,5(7)^\circ$ [9]), sowie kürzlich von Veith [10] am Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin in der Phase untersucht. Da hier in beiden Fällen die zwei Si_2N -Ebenen etwa senkrecht zueinander stehen, ist eine genaue Übereinstimmung der geometrischen Parameter mit denen der Ringverbindung **1** nicht zu erwarten.

Die NMR-spektroskopisch zu beobachtende magnetische Äquivalenz der CH_3Si -Gruppen von **1** (auch in verschiedenen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 , C_6H_6) läßt sich durch eine Pseudorotation der Fünfringe erklären, indem die Vorzeichen der Si-N-N-Si -Torsionswinkel sich ändern, die Koordination um die N-Atome jedoch planar bleibt. Dieser Effekt, der am verwandten $\text{Si}_2\text{N}_2\text{C}$ -System durch Hoch- und Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Messungen studiert wurde [11], entzieht sich im vorliegenden Fall durch Kristallisation derartiger Untersuchungen.

Wir danken dem Kristallographischen Institut der Universität Göttingen für die Benutzung des Diffraktometers und Dr. E. Hädicke und der BASF

für Rechenzeit. Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

-
- [1] U. Wannagat, *Angew. Chem.* **77**, 626 (1965).
 - [2] U. Wannagat und E. Bogusch, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1**, 13 (1965).
 - [3] U. Wannagat, *Chemiker-Ztg.* **97**, 105 (1973).
 - [4] U. Wannagat, *Pure Appl. Chem.* **13**, 263 (1966).
 - [5] U. Klingebiel, G. Wendenburg und A. Meller, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1482 (1977); *Monatsh. Chem.*, im Druck.
 - [6] U. Klingebiel, H. Hluchy und A. Meller, *Chem. Ber.* **111**, 906 (1978).
 - [7] U. Klingebiel, P. Wener, H. Hluchy und L. Skoda, *Chemiedozententagung*, Darmstadt, März 1979.
 - [8] H. Hluchy, U. Klingebiel und J. Neemann, noch unveröffentlicht.
 - [9] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 318.
 - [10] M. Veith, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 237 (1978).
 - [11] G. Ziegler, *Dissertation*, München 1977.