

Cyclische Diazastannylene. XXVI [1]

Funktionalisierte Cyclodisilazane aus cyclischen Diazastannylene

M. VEITH* und R. LISOWSKY

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes

Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag am 31. Mai 1988 gewidmet

Inhaltsübersicht. 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dihalogen-4,4-dimethylcyclodisilazane (Substituent Chlor (3), Brom (4), Iod (5)) lassen sich aus dem 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilanestannetidin (1) durch Umsetzung mit SiCl₄, SiBr₄ oder SiI₄ erhalten. Je leichter das Halogen im Tetrahalogenid ist, um so drastischere Reaktionsbedingungen müssen gewählt werden. Aus 4 ist durch Umsetzung mit Natriumazid auch das entsprechende Si,Si-Diazid (9) zugänglich. Alle neu synthetisierten Verbindungen 3, 4, 5 und 9 lösen sich als Monomere in Benzol.

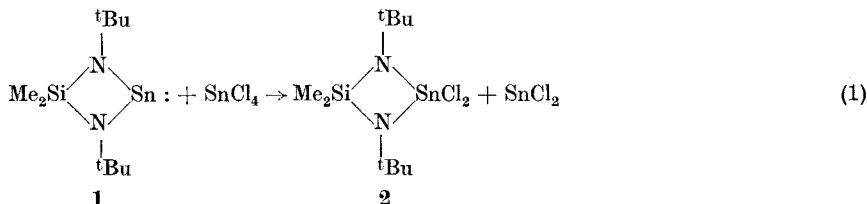
Cyclic Diazastannylene. XXVI. Functionalized Cyclodisilazanes from Cyclic Diazastannylene

Abstract. 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dihalogen-4,4-dimethylcyclodisilazanes (substituent = chlorine (3), bromine (4), or iodine (5)) can be obtained from the reaction of 1,3-di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilanestannetidine (1) with SiCl₄, SiBr₄, and SiI₄ respectively. The lighter the halogen in the silicon tetrahalides the more extreme the reaction conditions have to be. From the dibromide 4 the Si,Si-diazide 9 can be obtained by reaction with sodium azide. All products (3, 4, 5, and 9) dissolve in benzene as monomeric molecules.

Einleitung

Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, viergliedrige Cyclodisilazane aufzubauen, die an den beiden Siliciumatomen unterschiedliche Substituenten tragen und damit weitere Derivatisierung ermöglichen [2, 3]. Vom präparativen Standpunkt besonders interessant sind 2,2-Dialkyl-4,4-dihalogen-cyclodisilazane, da hier die beiden Halogenatome nukleophile Substitutionen am Siliciumatom begünstigen sollten bzw. auch für Redoxreaktionen [4–6] zur Verfügung stehen. Alle Versuche, mit klassischen Methoden (HX-Abspaltung aus Bis(amino)silanen und Siliciumtetrahalogeniden bzw. M–X-Abspaltung aus Bis(amido)silanen und Tetrahalogeniden (X = Halogen, M = einwertiges Hauptgruppenelement) [7, 8] derartige Verbindungen zu synthetisieren, sind unseres Wissens bisher gescheitert [9].

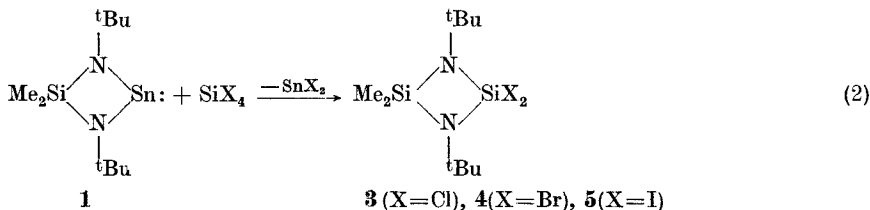
Im cyclischen Bis(amino)stannylene **1** wird das elektrophile Zinnatom von zwei nukleophilen Stickstoffatomen gebunden, so daß eine dreigliedrige Einheit entsteht, die gegenüber umgekehrt gepolten Systemen als Gesamtheit reagiert [10, 11]. Da wir **1** erfolgreich zur Synthese von Diazasilastannacyclobutanen (**2**) benutzt hatten [12] (Gl. (1)), schien es naheliegend, **1** auch als Ausgangsstufe für Cyclodisilazane einzusetzen.



Wie vorläufige Untersuchungen jedoch 1978 zeigten [12], läßt sich diese Synthese nicht so ohne weiteres auf Siliciumtetrachlorid übertragen. Im Lichte neuer Erkenntnisse über die Reaktivität von **1** [10, 13], erschien es uns jedoch lohnend, die damals abgebrochenen Untersuchungen wieder aufzunehmen.

Zur Umsetzung von **1** mit SiCl_4 , SiBr_4 und SiI_4

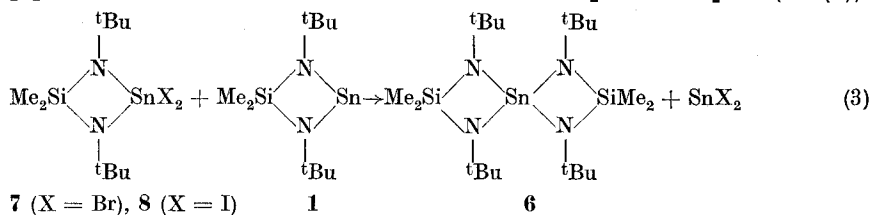
Das cyclische Bis(amino)stannylene **1** reagiert erst bei hohen Temperaturen und im Bombenrohr (SiCl_4) bzw. nur über lange Zeiträume hinweg mit den Siliciumtetrahalogeniden entsprechend Gl. (2), wobei die Reaktivität in der Reihe SiCl_4 , SiBr_4 und SiI_4 zunimmt.



Da die gemischt substituierten Cyclodisilazane (**3**, **4** und **5**) im Hochvakuum flüchtig sind, kann man sie aus dem Reaktionsgemisch einfach durch Sublimation abtrennen. Sie sind in unpolaren und polaren organischen Lösungsmitteln löslich und sind in Lösung (kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol) monomer. Die Ausbeuten an den Cyclodisilazanen liegen bei etwa 50%, was den Schluß nahelegt, daß eventuell noch andere Produkte in der Reaktion gebildet werden. In der Tat konnten wir bei den Umsetzungen von **1** mit SiBr_4 und SiI_4 nachweisen, daß eine Reaktionsgabelung auftritt.

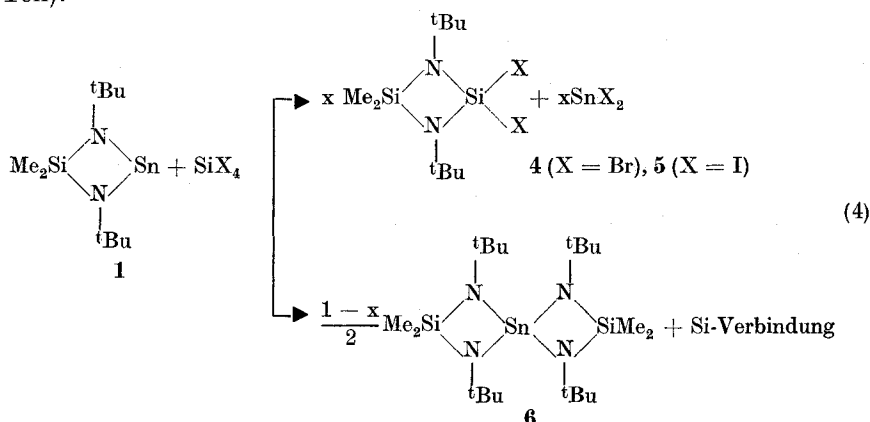
Neben den erwarteten Cyclodisilazanen **4** und **5** und SnBr_2 bzw. SnI_2 , die als unlösliche Produkte ausfallen und röntgenographisch eindeutig identifiziert werden können, findet man noch die Spiroverbindung **6**, die Zinn in der Oxydationsstufe +IV enthält. Hieraus muß man folgern, daß neben der formalen Substitutionsreaktion (2) eine Redoxreaktion abgelaufen sein muß. Da kein metallisches Zinn gebildet wird, muß hierbei das Silicium reduziert worden sein. Es ist uns leider nicht gelungen, diese reduzierte Form in Substanz zu isolieren oder nachzuweisen.

Die Bildung der Spiroverbindung **6** ist am einfachsten mit der Reaktion des Diazadihalogenstannans **7** bzw. **8** mit **1** zu erklären (nach unabhängigen Untersuchungen [1] setzen sie sich bereits bei 20°C zu **6** und SnBr₂ bzw. SnI₂ um (Gl. (3)).



Auch alternative Reaktionswege können zum Auftreten von **6** führen (so z. B. eine Reaktion von **4** bzw. **5** mit **1**). Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind angezeigt. In jedem Fall ist **6** ein Oxydationsprodukt von **1**, wobei als reduzierte Verbindungen des Siliciums X₃Si—SiX₃ oder ähnliches zu diskutieren ist.

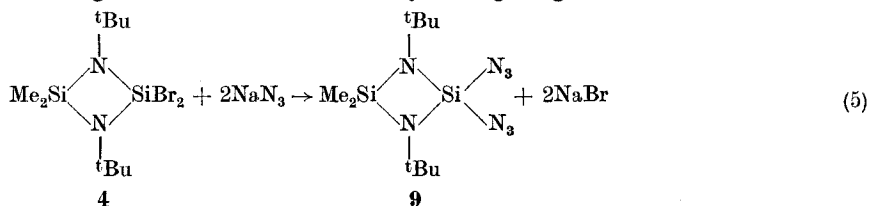
Zusammenfassend lassen sich die experimentellen Befunde im Sinne einer gegabelten Reaktion darstellen (Gl. (4)). Das Molverhältnis von **4**:**6** bzw. **5**:**6** beträgt bei 80°C in Benzol und unterschiedlicher Reaktionszeit etwa 4:1 (siehe auch exp. Teil).



Die Substitutionsreaktion ist also gegenüber der Redoxreaktion favorisiert. Bei der entsprechenden Umsetzung von **3** mit **1** im Bombenrohr wird übrigens keinerlei Bildung von **6** beobachtet.

Darstellung eines Cyclodisilazans mit zwei Azidgruppen am Silicium (9)

Die Cyclodisilazane **3**, **4** und **5** stellen ihrerseits Ausgangsstufen zu weiteren funktionalisierten Cyclodisilazanen dar. Beispielhaft sei dies an der Umsetzung der Dibromverbindung **4** mit Natriumazid in Pyridin gezeigt (Gl. (5)).



Die Umsetzung ist quantitativ und die flüssige Diazidverbindung **9** kann bequem über Destillation im Vakuum gereinigt werden. Nach unserer Erfahrung ist **9** nicht explosiv; jedoch raten wir dringend aus Sicherheitsgründen, die Destillation nur mit kleinen Mengen und unter Sicherheitsvorkehrungen durchzuführen! Auch aus **3** und Natriumazid ist **9** zugänglich; im Unterschied zu Reaktion (5) muß in Dimethylformamid als Lösungsmittel gearbeitet werden.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Schutzgas in abgeschlossenen Glasapparaturen ausgeführt. Die 1H -NMR-Spektren erhielten wir auf einem 80 MHz-Gerät der Firma Bruker (Wp 80/Aspect 2000; 80 MHz). Die Infrarotspektren wurden auf einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Spectrophotometer 597) aufgenommen (in Benzol, Lösungsmittelspektrum mittels Referenzzelle kompensiert). Die C-, H-, N-, Br-Analysen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, durchgeführt. Das Massenspektrum wurde mittels eines Varian-Mat 311 erhalten.

Umsetzung von 1 mit $SiCl_4$: 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dichlor-4,4-dimethylcyclodisilazan (3).
6,40 g $SiCl_4$ (4,3 ml = 38 mmol) werden mit 12 g $Me_2Si(N^tBu)_2Sn$ (38 mmol) in 50 ml Benzol in einer Glasampulle eingeschmolzen. Diese wird in einem Autoklaven (Splitterschutz) auf 190°C erhitzt und 12 h bei dieser Temperatur belassen. Dann wird nach Öffnen der Ampulle die Lösung vom ausgefallenen $SnCl_2$ abgetrennt und das Benzol im Vakuum entfernt. Bei 10^{-2} Torr/20°C sublimiert das Produkt (**3**) in das auf 5°C gekühlte Sublimationsrohr. **3** bildet farblose Kristalle, die bei 41°C schmelzen. Ausbeute: 5,6 g (19 mmol = 50%).

Analyse: Gef. C, 40,70; H, 8,03; Cl, 22,70; N, 9,48%.

$C_{10}H_{24}Cl_2N_2Si_2$ (299,4 g/Mol) ber. C, 40,12; H, 8,08; Cl, 23,68; N, 9,36%.

1H -NMR in Benzol (δ -Wert, i-TMS, Integrationen in Klammern).

Si—C—H 0,25 ppm (s, 6H, CH_3); C—C—H 1,21 ppm (s, 18H, tBu).

Molmasse: (kryoskopisch in Benzol) 295 g/Mol.

IR: 2960(s), 2940(s), 2880(m), 1400(w), 1365(s), 1260(vs), 1250(vs, b), 1105(vs), 930(s), 895 (vs, b), 850(s), 790(vs), 735(w), 590(m), 555(s, b) cm^{-1} .

Umsetzung von 1 mit $SiBr_4$: 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dibrom-4,4-dimethylcyclodisilazan (4).
25,5 g $Me_2Si(N^tBu)_2Sn$ (80 mmol) werden in 60 ml Benzol vorgelegt. Man gibt 10 ml $SiBr_4$ (27,7 g = 80 mmol) dazu und refluxiert 5 d. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus. Nach Abritzen der Lösung und Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile wird bei 50°C/10⁻² Torr sublimiert. Man erhält 23,9 g (45% = 36 mmol) an **4**. **4** bildet farblose Kristalle, die bei 70°C schmelzen.

Analyse: Gef. C, 32,10; H, 6,18; Br, 39,89; N, 7,41%.

$C_{10}H_{24}Br_2N_2Si_2$ (388,3 g/Mol) ber. C, 30,93; H, 6,22; Br, 41,16; N, 7,21%.

1H -NMR in Benzol (δ -Werte, i-TMS, Integrationen in Klammern) Si—C—H 0,24 ppm (s, 6H, CH_3); C—C—H 1,23 ppm (s, 18H, tBu).

Molmasse: (kryoskopisch in Benzol) 388 g/Mol.

IR: 2960(vs), 2920(m, sh), 2900(m), 2860(m), 1400(w), 1390(w), 1360(s), 1250(s), 1240(s, sh), 1210(vs, b), 1100(vs, b), 925(m), 880(vs), 840(vs), 790(vs), 610(w) cm^{-1} .

Zur Reaktion von 1 mit $SiBr_4$. Isolierung und Charakterisierung der Nebenprodukte

$Me_2Si(N^tBu)_2Sn(N^tBu)_2SiMe_2$ (**6**). Nachdem die Reaktionslösung entsprechend obiger Angaben aufgearbeitet ist und bei 50°C/10⁻² Torr das Produkt **3** vollständig absublimiert wurde, sublimiert bei 90°C/10⁻² Torr die Verbindung **6** als weißer Feststoff.

Analyse: Gef. C, 46,07; H, 9,13; N, 10,76; Sn, 22,43%.

$C_{20}H_{48}N_4Si_2Sn$ (519,49 g/mol) ber. C, 46,24; H, 9,31; N, 10,79; Sn, 22,85%.

1H -NMR in Benzol (δ -Werte, i-TMS, Integration in Klammern). Si—C—H 0,36 ppm (s, 12H, CH_3), C—C—H 1,33 ppm (s, 36H, tBu).

Molares Verhältnis vor Trennung (aus der Integration des 1H -NMR-Spektrums der Reaktionslösung) von **4:6** = 3,5:1.

IR: 2980(vs), 2940(m, sh), 2900 (m), 2880 (m), 1400(w), 1385(w), 1360(s), 1250(s), 1210(vs), 1090(m), 1040(m, b), 900(w), 845(s), 820(m), 805(m), 780(s), 760(m, sh) cm^{-1} .

(Daten identisch mit den für **6** in [14] angegebenen).

SnBr₂: der in der Reaktion von **1** mit $SiBr_4$ in Benzol ausgefallene hellgelbe Feststoff wird nach dem Abfritten der Reaktionslösung bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Es wird eine Debye-Scherrer-Aufnahme erstellt, die sich als identisch mit einer zu Vergleichszwecken von reinem $SnBr_2$ erstellten Aufnahme erweist.

Umsetzung von 1 mit SiI_4 : 1,3-Di-tert-butyl-2,2-diioddimethylcyclodisilazan (5). 3,8 g $Me_2Si(N^tBu)_2Sn$ (10 mmol) werden in 40 ml Benzol mit 4,7 g SiI_4 versetzt. Nach 12 h Rühren bei 80°C wird die Lösung vom ausgefallenen roten Feststoff abgefrittet. Nach Einengen im Vakuum bis zur Trockene erfolgt Sublimation bei 55°C/10⁻² Torr. Man erhält 2,1 g (4,3 mmol = 48%) an ganz schwach gelbgefärbtem **5**.

Analyse: Gef. C, 25,21; H, 5,15; I, 50,9%.

$C_{10}H_{24}I_2N_2Si_2$ (482,3 g/Mol) ber. C, 24,91; H, 5,02; I, 52,63%.

1H -NMR in Benzol (δ -Werte, i-TMS, Integrationen in Klammern). Si—C—H 0,23 ppm (s, 6H, CH_3), 1,27 ppm (s, 18H, tBu).

Molares Verhältnis vor Trennung (aus der Integration des 1H -NMR-Spektrums der Reaktionslösung) von **5:6** = 3,6:1.

Molmasse: (kryoskopisch in Benzol) 475 g/Mol.

IR: 2980(vs), 2930(m), 2900(m), 2870(m), 1400(w), 1390(m), 1380(m), 1365(s), 1250(s), 1210(vs), 1100(s), 1090(s), 1040(m, b), 920(w), 880(vs), 850(s), 820(w), 790(s), 700(w), 610(m), 600(m) cm^{-1} .

Umsetzung von 4 mit NaN_3 . 1,3-Di-tert-butyl-2,2-diazido-4,4-dimethylcyclodisilazan (9). 7,5 g $Me_2Si(N^tBu)_2SiBr_2$ (19 mmol) werden in 50 ml Pyridin gelöst. Dann werden 3 g NaN_3 (46 mmol, 20% Überschub) hinzugefügt. Es wird bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Das Pyridin wird im Hochvakuum bei RT abgezogen und der Rückstand in 20 ml n-Hexan aufgenommen und durch Abfritten vom NaBr und überschüssigem NaN_3 befreit. Nach Abziehen des n-Hexans wird bei 10⁻² Torr/75°C destilliert. (VORSICHT! Bitte Sicherheitsvorkehrungen treffen, da durch unsauberes Ausgangsmaterial (NaN_3 möglicherweise verunreinigt durch Schwermetalle) eventuell Explosionsgefahr!) Man erhält in quantitativer Ausbeute die Verbindung **9** als farblose Flüssigkeit.

Analyse: Gef. C, 38,63, H, 7,60; N, 35,93%.

$C_{10}H_{24}N_8Si_2$ (312,52 g/Mol) ber. C, 38,43; H, 7,74; N, 35,85%.

1H -NMR in Benzol (δ -Werte, i-TMS, Integrationen in Klammern). Si—C—H: 0,22 ppm (s, 6H, CH_3); 1,10 ppm (s, 18H, tBu).

IR: 2980(vs), 2965(m, sh), 2950(m, sh), 2870(m), 2150(vs, b), 1400(v), 1365(s), 1305(s, b), 1255(s), 1240(s), 1220(vs, b), 1105(vs, b), 1025(w), 920(m), 895(vs), 845(m), 790(s), 770(m, sh), 730(m) cm^{-1} .

Massenspektrum: Molekülpeak M^+ 312,19.

Umsetzung von 3 mit NaN_3 . Analog zur Darstellung von **9** aus **4** ist auch die Darstellung von **9** aus **3** möglich. Allerdings muß bei sonst gleicher Reaktionsführung in DMF statt in Pyridin gearbeitet werden. In Pyridin erfolgt auch bei 100°C keine Reaktion.

Literatur

- [1] Cyclische Diazastannylene XXV: VEITH, M.; MÜLLER, A.: J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] BÜRGER, H.; GESCHWANDTNER, W.; LIEWALD, G. R.: J. Organomet. Chem. **259** (1983) 145.
- [3] FINK, W.: Helv. Chim. Acta **47** (1964) 498.
- [4] LISOWSKY, R.: Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1988.
- [5] ZYBILL, C.; MÜLLER, G.: Angew. Chem. **99** (1987) 683.
- [6] KANNE, D.; KRÜGER, C.; JUTZI, P.: Angew. Chem. **98** (1986) 163.
- [7] WANNAGAT, U.: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **6** (1964) 225.
- [8] KLINGEBIEL, U.: Nachr. Chem. Tech. Lab. **35** (1987) 1042.
- [9] KLINGEBIEL, U.: in The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Editors I. HAIĐUC und D. B. SOWERBY; London: Academic Press 1987, Vol. 1, S. 224.
- [10] VEITH, M.: Angew. Chem. **99** (1987) 1; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **26** (1987) 1.
- [11] VEITH, M.; SCHLEMMER, G.; SOMMER, M.-L.: Z. anorg. allg. Chem. **497** (1983) 157.
- [12] VEITH, M.; RECKTENWALD, O.; HUMPFER, E.: Z. Naturforsch. **33b** (1978) 14.
- [13] VEITH, M.; LANGE, H.; BELO, A.; RECKTENWALD, O.: Chem. Ber. **118** (1985) 1600.
- [14] VEITH, M.: Angew. Chem. **87** (1975) 287; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14** (1975) 263.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1987.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. VEITH, Dr. R. LISOWSKY,
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. d. Saarlandes, D-6600 Saarbrücken