

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LXXXVIII *. DISILATRANYLALKANE

LEONHARD BIRKOFER* und KLAUS GRAFEN

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. August 1985)

Summary

By hydrosilylation of triethoxyvinylsilane (**1**), 1,5-hexadiene (**10**) and 3,3-dimethyl-3-sila-1,4-pentadiene (**14**) with triethoxysilane (**2**) we obtained 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (**3**), 1,6-bis(triethoxysilyl)hexane (**11**) and 1,5-bis(triethoxysilyl)-3,3-dimethyl-3-silapentane (**15**). The reaction of **3** with triethanolamine (**4**), triisopropanolamine (**6**) and tris(1-t-butyl-ethanol)amine (**8**) leads to the 1,2-disilatranyl-ethanes **5**, **7** and **9**. The 1,6-disilatranylhexas **12** and **13** are formed from **11**, **4** and **6** respectively, and **15** with **4** gives 3,3-dimethyl-1,5-disilatranyl-3-silapentane (**16**).

Zusammenfassung

Durch Hydrosilylierung von Triethoxyvinylsilan (**1**), 1,5-Hexadien (**10**) und 3,3-Dimethyl-3-sila-1,4-pentadien (**14**) mit Triethoxysilan (**2**) erhält man 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (**3**), 1,6-Bis(triethoxysilyl)hexan (**11**) und 1,5-Bis(triethoxysilyl)-3,3-dimethyl-3-silapentan (**15**). Die Reaktion von **3** mit Triethanolamin (**4**), Triisopropanolamin (**6**) und Tris(1-t-butyl-ethanol)amin (**8**) führt zu den 1,2-Disilatranyl-ethanen **5**, **7** und **9**. Die 1,6-Disilatranylhexas **12** und **13** werden aus **11** und **4** bzw. **6** und 3,3-Dimethyl-1,5-disilatranyl-3-silapentan (**16**) aus **15** mit **4** gewonnen.

Einleitung

Von Disilatranylverbindungen sind bisher nur zwei Verbindungstypen bekannt geworden und zwar der von Frye et al. [2] hergestellte Disilatranylether, das Oxi-bis[3,7,10-trimethylsilatran]N[CH₂CH(CH₃)O]₃SiOSi[OCH(CH₃)CH₂]₃N und die von Voronkov et al. [3] beschriebenen Bis(1-silatranyloxy)alkane N(CH₂-CH₂O)₃SiOZOSi(OCH₂CH₂)₃N; Z = (CH₂)_n, (n = 2–6); CH₂CH(CH₃), CH₂CH₂OCH₂CH₂.

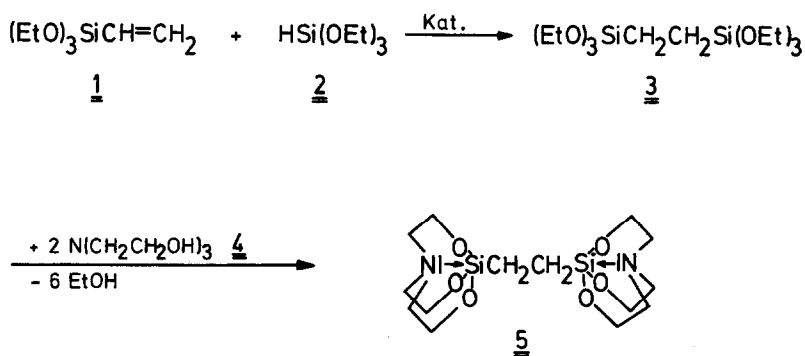
* LXXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Disilatranylethane

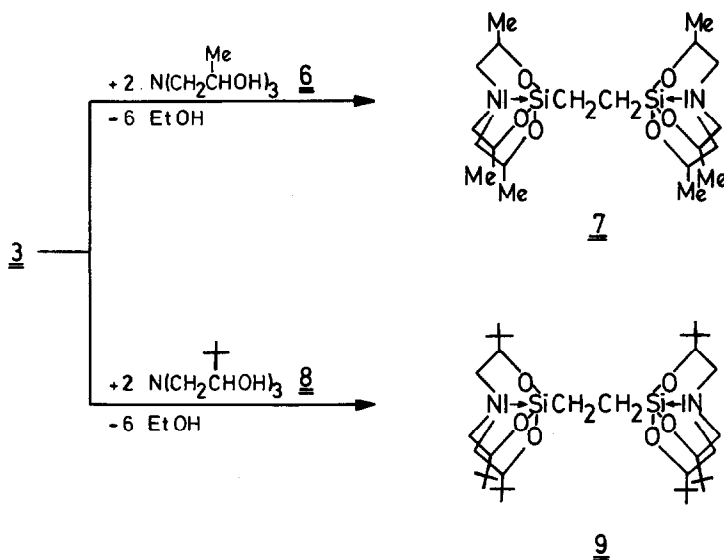
Unser Ziel war Verbindungen zu synthetisieren, bei denen zwei Silatranylreste über zwei oder mehr C-Atome verknüpft sind. Zur Gewinnung des 1,2-Disilatranylethans (**5**) wurde Triethoxyvinylsilan (**1**) mit Triethoxysilan (**2**) zu 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (**3**) katalytisch hydrosilyliert und dieses mit Triethanolamin (**4**) umgesetzt. Das als amorphes Pulver anfallende **5** ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. In kaltem Wasser löst es sich sehr wenig; suspendiert man **5** in Wasser, filtriert ab und engt das Filtrat ein, erhält man **5** als farblose Kristalle. Sowohl das amorphe als auch das kristalline **5** ergaben die gleichen analytischen Werte (Elementaranalyse, ^1H -NMR-Spektrum). Das in D_2O aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt deutlich die erwarteten Triplets der äquivalenten Silatraneinheiten, während die Methylenprotonen der die Silatränkäfige verknüpfenden Ethankette als Singulett bei $\delta = 0.22$ erscheinen. Diese Resonanz ist gegenüber der des 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethans (**3**) (δ 0.66 ppm) um 0.44 ppm nach Hochfeld verschoben. Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von **5** erfolgte Hydrolyse zu **4** und Polysiloxan, die ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. Nach 3 h bei 80°C trat hochfeldverschoben zum Silatrantriplett bei δ 2.94 ppm ein ähnlich intensives Triplet bei δ 2.79 ppm auf, das den NCH_2 -Protonen des entstandenen **4** zuzuordnen ist. Bei weiterem Erhitzen waren ausschliesslich nur noch die NCH_2 -Resonanzen von **4** zu sehen.

Der grosse Unterschied der physikalischen Eigenschaften des Disilatranylethans **5** zu denen des Disilatranylethers von Frye [2], der bei $215^\circ\text{C}/0.10$ Torr siedet und sich aus Toluol umkristallisieren lässt (Schmp. $185\text{--}190^\circ\text{C}$) und in Wasser und CCl_4 löslich ist, warf die Frage auf, ob die Einführung einer Alkylgruppe in den Silatranrest von **5** zu ähnlichen Löslichkeitseigenschaften führen würde wie sie die Frye'sche Verbindung aufweist. Deshalb stellten wir 1,2-Bis(3,7,10-trimethylsilatranyl)- (**7**) bzw. 1,2-Bis(3,7,10-tri-*t*-butylsilatranyl)-ethan (**9**) her, indem **3** mit Triisopropanolamin (**6**) bzw. Tris(1-*t*-butylethanol)amin (**8**) umgesetzt wurde. Erwartungsgemäss sind **7** und **9** in organischen Lösungsmitteln löslich.

Die Komplexizität der ^1H -NMR-Spektren von **7** und **9** erklärt sich einerseits aus der Nichtäquivalenz der NCH_2 -Protonen und andererseits dadurch, dass aufgrund der mehrfachen Silatranringsubstitution unterschiedliche Konfigurationen vorliegen, was insbesondere am Auftreten von mehr als einem Methyldublett im Spektrum von



SCHEMA 1

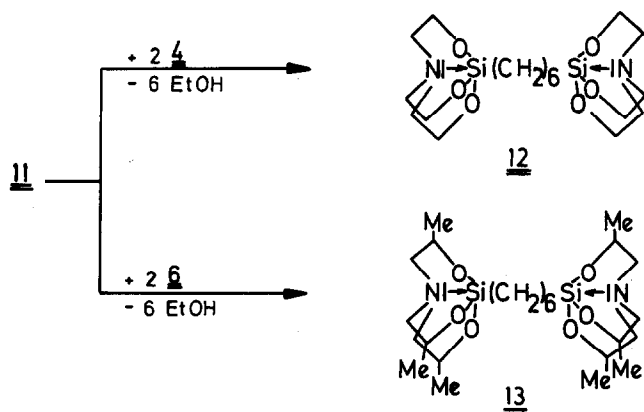
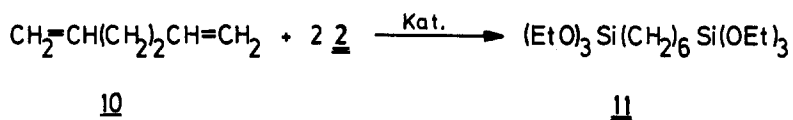


SCHEMA 2

7 und mehr als einem t-Butylsingulett bei **9** zu erkennen ist. Die Lage der Protonenresonanzen der die Silatraneinheiten verknüpfenden Ethanbrücke in **7** und **9** ist mit $\delta = 0.54$ bzw. 0.49 hochfeldverschoben zu **3** ($\delta = 0.66$).

Disilatranylhexane

Ausser durch Substitution an den Silatraneinheiten war eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften auch zu erwarten, wenn die Silatraneinheiten durch eine



SCHEMA 3

längere C-Kette voneinander getrennt werden. Zur Gewinnung derartiger Disilatranylalkane setzten wir 1,5-Hexadien (**10**) zunächst mit **2** um und erhielten 1,6-Bis(triethoxysilyl)hexan (**11**), das mit **4** bzw. **6** das 1,6-Disilatranylhexan (**12**) bzw. 1,6-Bis(3,7,10-trimethylsilatranyl)hexan (**13**) ergab.

Im Gegensatz zum Disilatan **5** ist **12** in CDCl_3 etwas löslich. Während es nicht möglich war exakte Werte einer Elementaranalyse zu erzielen, steht das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Einklang mit der erwarteten Struktur. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** weist sowohl die komplexen Silatranresonanzen der entsprechend substituierten Disilatanverbindung **7** auf, als auch die zwei Multipletts der Hexanbrücke des unsubstituierten **12**.

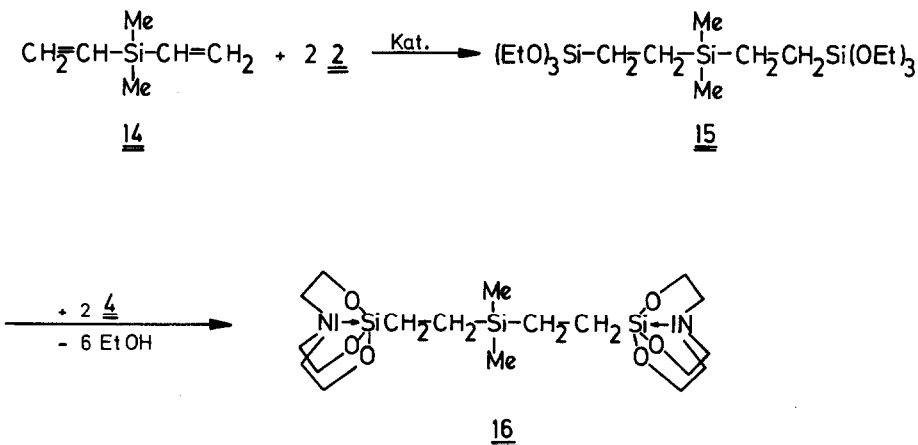
Disilatranyl-silapentan

Ausserdem stellten wir noch einen weiteren bisher unbekannten Verbindungstyp, ein Disilatranyl-silaalkan her. Die Hydrosilylierung von 3,3-Dimethyl-3-sila-1,4-pentadien (**14**) mit **2** führte zu 1,5-Bis(triethoxysilyl)-3,3-dimethyl-3-silapentan (**15**), das bei der Reaktion mit **4** das 3,3-Dimethyl-1,5-disilatranyl-3-silapentan (**16**) lieferte.

Beim Betrachten des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **16** mit der Triethoxysilylverbindung **15** zeigte sich, dass die Resonanzen der $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ -Protonen in **16** (δ 0.44 ppm) hochfeldverschoben sind gegenüber denen bei **15** (δ 0.53 ppm). Es sei hier auf die bereits erwähnte Hochfeldverschiebung beim Übergang der Triethoxysilylverbindung **3** in die Silatranylverbindung **5** erinnert. Bemerkenswert ist ferner, dass das Singulett der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in **16** (δ -0.11 ppm) ebenfalls bei höherem Feld liegt als das entsprechende Signal bei **15** (δ -0.05 ppm).

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte der beschriebenen Verbindungen sind nicht korrigiert. IR-Spektren: IR-Gitterspektrometer, Typ F 521 der Firma Perkin-Elmer; die Spektren wurden als KBr-Pressling aufgenommen. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Spektrometer XL 100 der Firma Varian Darmstadt; bei allen Verbindungen mit Ausnahme von **5** wurde als interner Standard Tetramethylsilan und als Lösungsmittel



SCHEMA 4

tel CDCl_3 angewandt. Bei **5** interner Standard Na-Dimethyl-silapentansulfonat, (DSS), Lösungsmittel: D_2O .

1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (3). 25.7 g (140 mmol) Triethoxyvinylsilan (**1**) und 23 g (140 mmol) Triethoxysilan (**2**) werden in 150 ml absol. Benzol gelöst, mit 15 mg Bis(diethylsulfid)-Platin(II)-dichlorid (BESP) [4,5] als Katalysator versetzt und im Stahlautoklaven 2 d auf 120°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand fraktioniert. Ausb. 28.0 g (58%); Sdp. $84^\circ\text{C}/0.1$ Torr; (Lit. 6: $131^\circ\text{C}/8$ Torr).

1,2-Bis(silatranyl)ethan (5). 10.6 g (30 mmol) **3** werden mit 9.2 g (60 mmol) Triethanolamin (**4**) und 20 mg festem KOH in einem 25 ml Kölbchen bis auf 220°C erhitzt und dabei 9 ml Ethanol abdestilliert. Frye et al. [2] fanden, dass in manchen Fällen ohne KOH-Zusatz keine Alkoholsabspaltung erfolgt. Nach Waschen des erkalteten Rückstands mit absol. Ethanol erhält man 4.6 g (43%) **5** als amorphes Pulver.

2.0 g **5** suspendiert man in 200 ml dest. Wasser, rührt 5 min intensiv mit einem Magnetrührer, filtriert anschliessend ab und engt das Filtrat am Rotationsverdampfer (Badtemp. 40°C) weitgehend ein. Es werden 0.72 g farblose Kristalle von **5** erhalten, Schmp. 350°C (Zers.). IR: 2960, 1440 (CH_2), 1115 ($\text{C}-\text{O}$), 925 ($\text{C}-\text{N}$), 760 ($\text{Si}-\text{O}$), 360 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{N}$); $^1\text{H-NMR}$: δ 0.22(s, 4H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.94 (t, J 5.9 Hz, 12H, $6\text{CH}_2\text{N}$), 3.75 (t, J 5.9 Hz; 12H, $6\text{CH}_2\text{OSi}$). Gef.: C, 44.55; H, 7.47; N, 7.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2$ (376.6) ber.: C, 44.65; H, 7.49; N, 7.44%.

1,2-Bis(3,7,10-trimethylsilatranyl)ethan (7). 10.6 g (30 mmol) **3** werden mit 10.8 g (60 mmol) Triisopropanolamin (**6**) und 20 mg festem KOH auf 220°C erhitzt, das entstandene Ethanol wird abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 5.2 g (38%); Schmp. 238°C ; IR: 2970 (CH_3), 1455 (CH_2), 1155 ($\text{C}-\text{O}$), 970 ($\text{C}-\text{N}$), 765 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$: δ 0.55 (s, 4H, 2SiCH_2), 1.1 (m, 18H, 6CH_3), 1.8–3.1 (m, 12H, $6\text{CH}_2\text{N}$), 3.5–4.3 (m, 6H, 6OCH); Gef.: C, 52.08; H, 8.81; N, 6.02. $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2$ (460.7) ber.: C, 52.14; H, 8.75; N, 6.08%.

*1,2-Bis(3,7,10-tri-*t*-butyl-silatranyl)ethan (9).* 1.5 g (4 mmol) und 2.7 g (8 mmol) Tris (1-*t*-butyl-ethanol)amin (**8**) erhitzt man mit 10 mg KOH auf 220°C und destilliert das frei werdende Ethanol ab. Nach Umkristallisieren aus Ethylacetat/Hexan (3/1) erhält man 1.0 g (36%) farblose Kristalle von **9**. IR: 2950 (CH_3), 1470 (CH_2), 1100 ($\text{C}-\text{O}$), 885 ($\text{C}-\text{N}$), 790 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$: δ 0.49 (s, 4H, 2SiCH_2), 0.85 (m, 54H, 18CH_3), 2.2–3.0 (m, 12H, $6\text{CH}_2\text{N}$), 3.2–3.8 (m, 6H, 6OCH). Gef.: C, 63.67; H, 10.74; N, 3.79. $\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2$ (713.2) ber.: C, 63.99; H, 10.74; N, 3.93%.

1,6-Bis(triethoxysilyl)hexan (11). 5.6 g (70 mmol) 1,5-Hexadien (**10**) löst man zusammen mit 23 g (140 mmol) Triethoxysilan (**2**) in 100 ml absol. Benzol, fügt 20 mg BESP-Katalysator hinzu und erhitzt 24 h unter Rückfluss, wobei Argon durchgeleitet wird. Nach Abziehen des Benzols wird fraktioniert. 12.6 g (45%) **11**; Sdp. $115^\circ\text{C}/0.05$ Torr, (Lit. 7: $176^\circ\text{C}/7$ Torr).

1,6-Bis(silatranyl)hexan (12). 12.4 g (30 mmol) **11** und 9.2 g (60 mmol) **4** erhitzt man auf 250°C und destilliert das entstehende Ethanol ab. Der Rückstand wird aus Chloroform/Pentan (6/1) umkristallisiert. Ausb. 8.8 g (64%); Schmp. $258\text{--}259^\circ\text{C}$. IR: 2920 (CH_2), 1125 ($\text{C}-\text{O}$), 940 ($\text{C}-\text{N}$), 765 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$: δ 0.40 (m, 4H, 2SiCH_2), 1.3 (m, 8H, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Si}$), 2.78 (t, J 5.9 Hz, 12H, $6\text{CH}_2\text{N}$), 3.76 (t, J 5.9 Hz, 12H, $6\text{CH}_2\text{OSi}$).

1,6-Bis(3,7,10-trimethylsilatranyl)hexan (13). 5.7 g (14 mmol) **11** und 5.3 g (28

mmol) Triisopropanolamin (**6**) werden unter Zusatz von 10 mg KOH auf 220°C erhitzt, man zieht das entstehende Ethanol ab und kristallisiert den Rückstand aus absol. Essigester um. Ausb. 3.1 g (43%). Schmp. 235–238°C. IR: 2970 (CH₃), 1455 (CH₂), 1155 (C–O), 975 (C–N), 775 cm⁻¹ (Si–O). ¹H-NMR: δ 0.42 (m, 4H, 2SiCH₂), 1.18 (m, 18H, 6CH₃), 1.30 (m, 8H, SiCH₂(CH₂)₄CH₂Si), 2.0–3.1 (m, 12H, 6CH₂N), 3.7–4.2 (m, 6H, 6CHOSi). Gef.: C, 55.76; H, 9.10; N, 5.32. C₂₄H₄₈N₂O₆Si₂ (516.8) ber.: C, 55.77; H, 9.36; N, 5.42%.

1,5-Bis(triethoxysilyl)-3,3-dimethyl-3-silapentan (15). Zu 11.2 g (100 mmol) Dimethyl-divinylsilan (**14**) [8] fügt man 34.4 g (210 mmol) **2** und 20 mg BESP-Katalysator hinzu und erhitzt unter Argon 2 d unter Rückfluss. Nach Fraktionierung erhält man 13.2 g (30%) **15**; Sdp. 185–190°C/15 Torr. ¹H-NMR: δ -0.05(s, 6H, 2CH₃), 0.53 (s, 8H, 2SiCH₂CH₂), 1.23 (t, *J* 7.3 Hz, 18H, 6CH₃CH₂O), 3.82 (q, *J* 7.3 Hz, 12H, 6CH₃CH₂O). Gef.: C, 48.59; H, 10.09. C₁₈H₄₄O₆Si₃ (440.8) ber.: C, 49.04; H, 10.06%.

3,3-Dimethyl-1,5-disilatranyl-3-silapentan (16). 3.1 g (7 mmol) **15** und 2.1 g (14 mmol) **4** erhitzt man unter Zusatz von 10 mg KOH auf 220°C. Nach Entfernen des entstandenen Ethanols wird der Rückstand aus Essigester umkristallisiert und anschliessend bei 10 Torr sublimiert. Ausb. 0.4 g (12%); Schmp. 228°C. IR: 2870 (CH₃), 1450 (CH₂), 1125 (C–O), 940 (C–N), 770 cm⁻¹ (Si–O). ¹H-NMR: δ -0.11 (s, 6H, 2CH₃), 0.44 (m, 8H, 2SiCH₂CH₂), 2.78 (t, *J* 5.9 Hz, 12H, 6CH₂N), 3.75 (t, *J* 5.9 Hz, 12H, 6CH₂OSi). Gef.: C, 46.52; H, 8.59; N, 5.98. C₁₈H₃₈N₂O₆Si₃ (462.8) ber.: C, 46.72; H, 8.28; N, 6.05%.

Dank

Herrn Dr.A. Steigel danken wir herzlich für die Aufnahme und Diskussion der ¹H-NMR-Spektren.

Literatur

- 1 L. Birkofer und W. Quittmann, Chem. Ber., im Druck.
- 2 C.L. Frye, G.A. Vincent und W.A. Finzel, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 6805.
- 3 M.G. Voronkov, G.J. Zelchan, G.F. Tsybulya und I.P. Urtane, Khim. Geterotsikl., Soedin, 6 (1975) 756; Chem. Abstr., 83 (1975) 164146⁹.
- 4 Imperial Chemical Industries, Ltd., Fr.1.437.798. (May 6 1966); Chem. Abstr., 66 (1967) 19033x; E. Lukevics, Z.V. Belyakova, M.G. Pomerantseva und M.G. Voronkov, J. Organomet. Chem., Libr., 5 (1977) 1.
- 5 Für die Überlassung von BESP danken wir Herrn Dr.D.R.M. Walton, University of Sussex, Falmer, Brighton, England.
- 6 S.T. Nieh und P. Wang, Sci. Sinica, 13 (1964) 737; Chem. Abstr., 61 (1964) 5782, stellten **3** auf anderem Weg her.
- 7 M.G. Voronkov, J.J. Tsykhanskaya, N.M. Vlasova, L.M. Kaliberdo, L.N. Gont, J.M. Korotaeva und E.J. Satsuk, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 6 (1976) 1368; Chem. Abstr., 85 (1976) 143 177d.
- 8 S.D. Rosenberg, J.J. Walbrun, T.D. Stankovich, A.E. Balient und H.E. Ramsden, J. Org. Chem., 22 (1957) 1200.