

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTION VON DIOXIMEN MIT METHYLSILAZANEN

K. UHLE*, A. KINTING und W. GEISLER

Sektion Chemie der Universität Rostock, Arbeitsgruppe Organosiliciumchemie (Leiter Prof. Dr. G. Schott), 25 Rostock, Buchbindersstrasse 9, (D.D.R.)

(Eingegangen den 2. Mai 1975)

Summary

Diketone dioximes and *p*-quinone dioximes react with hexamethyldisilazane to form *O,O'*-bis(trimethylsilyl)-derivatives. Diketone dioximes with hexamethylcyclotrisilazane give compounds of high molecular weight. Properties and structures of the prepared compounds have been investigated.

Zusammenfassung

Diketondioxime und *p*-Chinondioxime reagieren mit Hexamethyldisilazan unter Bildung von *O,O'*-Bis-(trimethylsilyl)-Derivaten. Diketondioxime geben mit Hexamethylcyclotrisilazan höhermolekulare Verbindungen. Eigenschaften und Strukturen der hergestellten Verbindungen wurden untersucht.

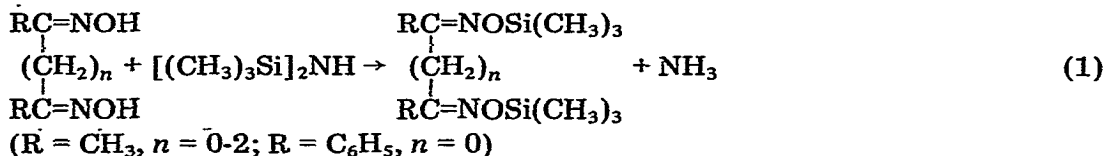
Einführung

Hexamethyldisilazan und Hexamethylcyclotrisilazan reagieren mit Monoximen von Aldehyden und Ketonen bei etwa 125°C in glatter Reaktion unter Ammoniak-Entwicklung zu Verbindungen der Formel $RR'C=NOSi(CH_3)_3$ oder $(RR'C=NO)_2Si(CH_3)_2$ [1-3]. Die so präparierten Verbindungen, die auch durch andere Umsetzungen erhalten werden können (s. Übersicht von Singh u. Mitarb. [4]), sind farblose Flüssigkeiten oder Festkörper, die in organischen Lösungsmitteln keine nachweisbaren Assoziationserscheinungen zeigen und in Abhängigkeit von der jeweiligen Oximgruppe unterschiedlich schnell durch Wasser zersetzt werden. In Weiterführung dieser Untersuchungen wurden die genannten Silazane auch mit Dioximen umgesetzt, wobei *O,O'*-disilylierte Dioxime gebildet werden.

Ergebnisse und Diskussion

a. Reaktion von Diketondioximen mit Hexamethyldisilazan

Über Umsetzungen von Dioximen mit Trimethylsilyl-dimethylamin wurde kürzlich berichtet [5]. Hexamethyldisilazan reagiert mit Dioximen in ähnlicher Weise (Gl. 1). Die aliphatischen Dioxime wurden bei dieser Reaktion in der bei



ihrer üblichen Darstellung aus Diketon und Hydroxylaminhydrochlorid in alkalischer Lösung anfallenden Form eingesetzt. Benzildioxim wurde in der in gleicher Weise hergestellten *anti*-Form und in der aus dieser durch Erhitzen in Anilin hergestellten *syn*-Form [6] eingesetzt. Bei den Umsetzungen wird das Dioxim mit einem Überschuss an Disilazan mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion, die durch Zugabe von wenig Trimethylchlorsilan beschleunigt werden kann, ist beendet, wenn keine Ammoniak-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Überschüssiges Hexamethyldisilazan wird abdestilliert und der Rückstand durch Destillation oder Umkristallisieren aus Hexan gereinigt. Die in Tab. 1 aufgeführten *O,O'*-bis-trimethylsilylierten Dioxime können so in Ausbeuten von 80-90% (bezogen auf Dioxim) isoliert werden.

TABELLE 1

O,O'-BIS-(TRIMETHYLSILYL)-DIKETONDIOXIME

	Analyse gef. (ber.) (%)			Mol- massen ^a gef. (ber.) (°C/Torr)	Fp. (°C) (Kp. (°C/Torr))	$\nu(\text{C=N})^b$ (cm ⁻¹)	Chem. Verschie- bung ^c δ (ppm)		
	C	H	N				CH ₃ Si	CH ₃ C	CH ₂
$\text{CH}_3\text{C=NOSi}(\text{CH}_3)_3$	46.3	9.5	10.8	255	43-44	1588	0.15	1.98	
$\text{CH}_3\text{C=NOSi}(\text{CH}_3)_3$	(46.11)	(9.29)	(10.75)	(260.5)	(61-62/3)				
$\text{CH}_3\text{C=NOSi}(\text{CH}_3)_3$	48.2	9.9	10.7	275	78-79	1623	0.13	1.70	2.91
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{C=NOSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	(48.13)	(9.55)	(10.21)	(274.6)					
$\text{CH}_3\text{C=NOSi}(\text{CH}_3)_3$	49.7	9.9	9.8	288	(84-85/2)	1633	0.10	1.75	2.31
$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{C=NOSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	(49.95)	(9.78)	(9.71)	(288.6)					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C=NOSi}(\text{CH}_3)_3$	62.2	7.1	7.5	384	113-114	1580	0.0		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C=NOSi}(\text{CH}_3)_3$ (<i>anti</i> -Form)	(62.43)	(7.34)	(7.28)	(384.7)					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C=NOSi}(\text{CH}_3)_3$	62.6	7.1	7.0	373	54-56	1604	0.15		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C=NOSi}(\text{CH}_3)_3$ (<i>syn</i> -Form)	(62.43)	(7.34)	(7.28)	(384.7)	(161-164/2)				

^a Osmometrisch in Benzol. ^b in 0.1 molarer Chloroform-Lösung. ^c Innerer Standard: HMDS; gemessen in Tetra-chlorkohlenstoff-Lösung.

Osmometrische Molmassebestimmungen zeigen, dass die erhaltenen Verbindungen in Benzol nicht assoziieren.

Die Reaktionsprodukte von *anti*-Benzildioxim und *syn*-Benzildioxim unterscheiden sich in ihren Festpunkten, der Lage der Bande der C=N-Valenzschwingung im IR-Spektrum und in den Werten für die chemische Verschiebung der CH₃Si-Protonen. Daraus muss gefolgert werden, dass die Konfiguration der Ausgangsoxime bei der Silylierung erhalten bleibt und folglich zwei verschiedene Verbindungen vorliegen, *O,O'*-Bis-(trimethylsilyl)-*anti*-benzildioxim und *O,O'*-Bis-(trimethylsil)-*syn*-benzildioxim. Die bei beiden Verbindungen unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die CH₃Si-Protonen sind kaum auf elektronische Effekte zurückzuführen. Wahrscheinlicher ist, dass dieser Unterschied durch magnetische Anisotropie-Effekte hervorgerufen wird.

Die Bande der C=N-Valenzschwingung im Bereich um 1600 cm⁻¹ ist bei den in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen von nur geringer Intensität. Da die Ausgangsoxime in Chloroform nicht löslich sind, wurden sie als Nujol-Verreibung vermessen. Ein Vergleich dieser Spektren mit den als Nujol-Verreibung und in Chloroform-Lösung aufgenommenen Spektren der silylierten Oxime zeigt, dass die C=N-Valenzschwingung bei der Silylierung zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben wird. Diese Erscheinung wurde bei gleichen und ähnlichen Verbindungen bereits beobachtet und zu erklären versucht [5,7,8].

Die präparierten *O,O'*-bis-trimethylsilylierten Dioxime sind gegen Luftfeuchtigkeit relativ stabil. Eine hydrolytische Zersetzung unter Rückbildung der Dioxime konnte auch nach mehrtägigem Aufbewahren der Substanzen in normaler Atmosphäre weder durch eine Veränderung der Festpunkte noch IR-spektroskopisch durch das Auftreten der OH-Bande nachgewiesen werden.

Bei der Umsetzung von Diacetyldioxim mit Hexamethyldisilazan im Molverhältnis 2/1 konnte das monosilylierte Produkt nicht erhalten werden. Das Reaktionsgemisch erwies sich als ein Gemisch aus disilyliertem Dioxim und unverändertem Dioxim [5]. Wahrscheinlich wird also die Reaktionsfähigkeit der zweiten Hydroxylgruppe durch die Silylierung der ersten erhöht. Ursache hierfür kann eine Abschwächung bzw. Aufhebung der Wasserstoffbrückenbindungen sein. Jedoch ist auch eine Äquilibrierung des sich zunächst bildenden monosilylierten Oxims unter den Reaktionsbedingungen nicht auszuschliessen.

b. Reaktion von p-Chinondioximen mit Hexamethyldisilazan

In gleicher Weise wie unter *a* beschrieben lassen sich *p*-Chinondioxime mit Hexamethyldisilazan umsetzen. Während 9,10-Anthrachinondioxim und 1,4-

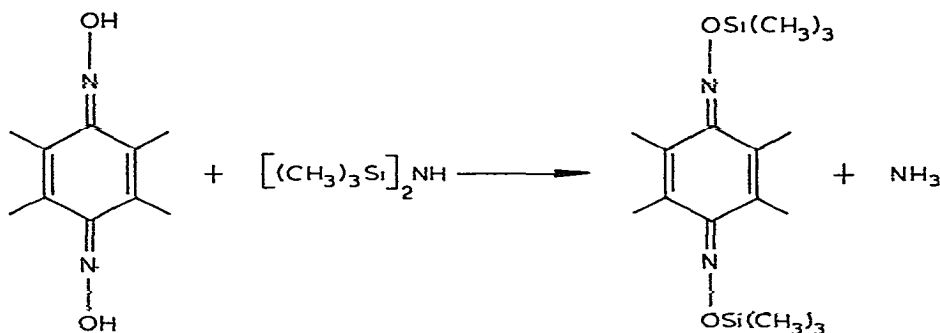
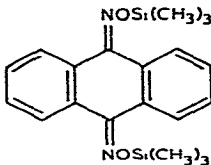
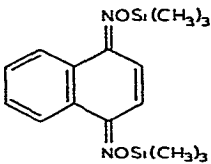
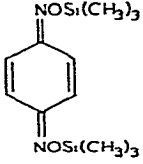


TABELLE 2

O,O'-BIS-(TRIMETHYLSILYL)-*p*-CHINONDIOXIME

	Analyse gef. (ber.) (%)			Molmassen ^a gef. (ber.)	Fp. (°C)
	C	H	N		
	62.8 (62.78)	6.2 (6.85)	7.5 (7.32)	388 (382.7)	116
	57.5 (57.79)	7.1 (7.27)	8.3 (8.42)	333 (332.6)	132-133
	51.1 (51.02)	8.0 (7.85)	9.7 (9.92)	278 (282.5)	92-93

^a Osmometrisch in Benzol.

Naphthochinondioxim bei dieser Reaktion die entsprechenden *O,O'*-bis-trimethylsilylierten Verbindungen in Ausbeuten von 70-80% (bezogen auf Chinondioxim) ergeben, liegt die Ausbeute beim *O,O'*-Bis-(trimethylsilyl)-1,4-benzochinondioxim bei nur 35%. Zum Vergleich wurden die genannten *p*-Chinondioxime bei Raumtemperatur mit Trimethylchlorsilan in Benzol bei Gegenwart von Triäthylamin als Chlorwasserstoff-Fänger umgesetzt. Die hierbei erzielten Ausbeuten lagen in den gleichen Bereichen wie bei der Silylierung mit Hexamethyldisilazan. Analysenwerte, Molmassen und Festpunkte der dargestellten *O,O'*-Bis-(trimethylsilyl)-*p*-chinondioxime sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Auch diese Verbindungen zeigen in organischen Lösungsmitteln keine Tendenz zur Assoziation. Gegen Luftfeuchtigkeit sind sie relativ stabil. Nach mehrtägigem Aufbewahren in normaler Atmosphäre konnten weder dünnschichtchromatographisch noch IR-spektroskopisch Hydrolyseprodukte nachgewiesen werden.

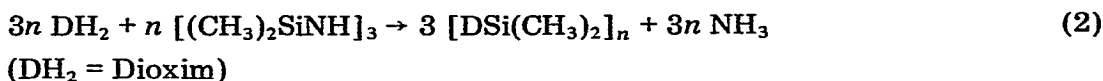
Im Bereich der C=N-Valenzschwingung um 1650 cm⁻¹ zeigen die erhaltenen Verbindungen entweder Banden äusserst geringer Intensität oder solche, die nicht eindeutig zuzuordnen sind.

c. Reaktion von Diketondioximen mit Hexamethylcyclotrisilazan

Die Umsetzung von Diketondioximen mit Dimethyl-bis-(dimethylamino)-silan wurde bereits beschrieben [5]. Offensichtlich ähnliche Produkte werden bei der Silylierung mit Hexamethylcyclotrisilazan erhalten.

Erhitzt man Diacetyldioxim oder Acetylacetondioxim mit Hexamethylcyclotrisilazan im Überschuss mehrere Stunden auf 120-130°C, so bilden sich feste Reaktionsprodukte, die aus Hexan umkristallisiert werden können. Fp. Reaktionsprodukt aus Diacetyldioxim: 121-126°C (Hexan); Fp. Reaktionsprodukt aus Acetylacetondioxim: 68-93°C (Hexan).

Während die Reaktion von *anti*-Benzildioxim mit Hexamethylcyclotrisilazan unter gleichen Bedingungen nach dem Abdestillieren von überschüssigem Silylierungsmittel ein sirupöses Produkt ergibt, das auch nach längerer Zeit nicht fest wird, fällt bei gleicher Reaktion mit *syn*-Benzildioxim ein festes Produkt an (Fp. 178-213°C, Zersetzung). Alle Umsetzungen verlaufen unter lebhafter Ammoniak-Entwicklung. Elementaranalytische C/H- und N-Bestimmungen sprechen eindeutig für die Einführung der Dimethylsilylgruppe nach Gl. 2.



Die Reaktionsprodukte zeigen im IR-Spektrum bei 1260 cm⁻¹ die symmetrische C—H-Deformationsschwingung der am Silicium gebundenen Methylgruppen. Die OH-Bande erscheint in den IR-Spektren dieser Produkte nicht, was ein weiteres Zeichen für den Ablauf der formulierten Reaktion ist.

Alle Reaktionsprodukte aus diesen Umsetzungen werden durch Luftfeuchtigkeit schnell zersetzt.

Molmassebestimmungen, Massenspektren und Thermoanalyse sollten weitere Auskunft über die Eigenschaften und die Struktur der erhaltenen dimethylsilylierten Dioxime geben.

Osmometrische Molmassebestimmungen in Benzol ergaben folgende Werte: Reaktionsprodukt des Diacetyldioxims, ca. 3000; des Acetylacetondioxims ca. 1600; des *anti*-Benzildioxims ca. 1800.

Daraus ist zu folgern, dass diese Produkte überwiegend aus höhermolekularen Verbindungen bestehen. Eine analoge Bestimmung der Molmasse des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung *syn*-Benzildioxim mit Hexamethylcyclotrisilazan war nicht möglich, da es in Benzol praktisch unlöslich ist.

Nach Messungen mit der Thermowaage beginnt die thermische Zersetzung der Reaktionsprodukte der mit Hexamethylcyclotrisilazan umgesetzten Dioxime in einer Stickstoffatmosphäre bei folgenden Temperaturen: Reaktionsprodukt des Diacetyldioxims, 170°C; des Acetylacetondioxims, 150°C; des *anti*-Benzildioxims, 280°C; des *syn*-Benzildioxims, 190°C.

Die Reaktionsprodukte des Diacetyl- und Acetylacetondioxims sind also noch oberhalb ihrer Festpunkte thermisch stabil, während beim Reaktionsprodukt des *syn*-Benzildioxims der Beginn der thermischen Zersetzung mit dem Schmelzvorgang zusammenfällt. Der thermische Abbau der Reaktionsprodukte des Diacetyl-, Acetylaceton- und *anti*-Benzildioxims verläuft in einer Stufe. Beim Reaktionsprodukt des *syn*-Benzildioxims verläuft der Abbau dagegen in zwei Stufen, die sich teilweise überlagern. Der Bruchpunkt zwischen beiden Stufen liegt bei 210°C, woraus folgt, dass die erste Abbaustufe ein relativ kleines Temperaturintervall umfasst.

Massenspektren, die von dem Reaktionsprodukt des Diacetyldioxims und dem des *anti*-Benzildioxims aufgenommen wurden, zeigen eine Vielzahl von

Peaks, deren Zuordnung nicht möglich war. Wahrscheinlich pyrolysieren die höhermolekularen Produkte unter den Aufnahmebedingungen.

Die im Massenspektrum des Reaktionsproduktes des *syn*-Benzildioxims auftretenden Peaks sind dagegen weitgehend identifizierbar. Durch das Auftreten des $[2M]^+$ - und des $[M]^+$ -Peaks (M : Molmasse der monomeren Einheit $C_{16}H_{16}N_2O_2Si$) sowie der entsprechenden $[2M - CH_2]^+$ - und $[M - CH_3]^+$ -Peaks wird wahrscheinlich, dass das Reaktionsprodukt die monomere und die dimere cyclische Einheit enthält. Über das Verhältnis dieser niedermolekularen Verbindungen zu den sicher auch vorhandenen hochmolekularen Verbindungen kann aber aus diesen Messungen keine Aussage getroffen werden. Die im Massenspektrum identifizierten und folgend aufgeführten Fragmente lassen den Fragmentierungsvorgang erkennen.

$[OSi(CH_3)_2ONC(C_6H_5)-C(C_6H_5)NOSi(CH_3)_2]^+$; $[NC(C_6H_5)-C(C_6H_5)NO]^+$; $[OSi(CH_3)_2ONC(C_6H_5)]^+$; $[Si(CH_3)_2ONC(C_6H_5)]^+$; $[C_6H_5CNO]^+$; $[C_6H_5CN]^+$; $[C_6H_5]^+$; $[OSi(CH_3)_2]^+$; $[Si(CH_3)_2]^+$. Diese Fragmente können jedoch sowohl bei der Fragmentierung niedermolekularer als auch höhermolekularer Verbindungen gebildet werden.

Thermoanalytische Untersuchungen und Massenspektren zeigen also für die Reaktionsprodukte der beiden Benzildioxime mit Hexamethylcyclotrisilazan ein recht unterschiedliches Verhalten. Hinzu kommt, dass sich die Löslichkeiten der beiden Produkte auffällig unterscheiden. Während das Reaktionsprodukt des *anti*-Benzildioxims z.B. in Benzöl, Dioxan und Tetrachlorkohlenstoff löslich ist, ist das des *syn*-Benzildioxims in diesen Lösungsmitteln nicht löslich. Diese unterschiedlichen Eigenschaften sind wahrscheinlich auf die verschiedenen Konfigurationen der beiden Produkte zurückzuführen. Die Erhaltung der Konfiguration der Dioxime bei ihrer Reaktion mit Hexamethylcyclotrisilazan wird auch aus den Ergebnissen der Untersuchung ihrer Reaktion mit Hexamethyldisilazan nahegelegt. Ferner ist es durchaus möglich, dass die Konfiguration des *syn*-Oxims die Bildung von monomeren und dimeren cyclischen Einheiten begünstigt. Ob das Reaktionsprodukt des *syn*-Benzildioxims mit Hexamethylcyclotrisilazan diese Einheiten aber tatsächlich in grösserer Menge enthält, muss zunächst offen bleiben.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt. Die Ausgangsstoffe wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt.

Die angegebenen C/H- und N-Werte wurden elementaranalytisch nach der Halbmikromethode bestimmt. Für die Molmassebestimmungen wurde ein Dampfdruck-Osmometer nach Knauer benutzt.

Die Thermoanalysen wurden mit einem Derivatograph MOM durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer Zeiss UR 20, die NMR-Spektren mit einem NMR-Spektrometer Tesla BS 487C (80 MHz) und die Massenspektren mit einem Massenspektrometer LKB 9000 aufgenommen.

Literatur

- 1 K. Uhle und K. Hahnfeld, Z. Chem., 13 (1973) 376.
- 2 K. Uhle und A. Kinting, Z. Chem., 14 (1974) 63.
- 3 K. Uhle und A. Kinting, Z. Chem., 14 (1974) 305.
- 4 A. Singh, V.D. Gupta, G. Srivastava und R.C. Mehrotra, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 145.
- 5 J. Kaufmann und F. Kober, J. Organometal. Chem., 82 (1974) 333.
- 6 O.L. Brady und H.M. Perry, J. Chem. Soc. London, 127 (1925) 2880.
- 7 K. Uhle, B. Bartels und A. Kinting, Z. Chem., 14 (1974) 488.
- 8 P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, Inorg. Chem., 9 (1970) 175.