Monatshefte für Chemie 109, 1067—1073 (1978)

Monatshefte für Chemie

© by Springer-Verlag 1978

Intramolekulare Cyclisierung von Aminofluorsilanen

Uwe Klingebiel, Dieter Bentmann und **Anton Meller***

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 5. Dezember 1977. Angenommen 20. Januar 1977)

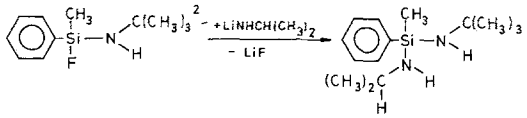
Intramolecular Cyclisation of Aminofluorsilanes

Aminofluorosilanes react with lithiated amines undergoing LiF-elimination and substitution (**1**). The acyclic silicon-nitrogen-compound **2** is isolated in the reaction with a difluorosilane after renewed lithiation. **2** is cyclisated in the reaction with butyllithium by butane- and LiF-elimination (**3**). Aminofluorosilanes with bulky (**4**) or mesomeric stabilized (**5**) ligands form stable lithioaminofluorosilanes, which react with fluorosilanes giving substitution products (**6**, **7**). **6** and **7** react with the lithium salt of *tert*-butylamin in a molar ratio of 1:2 to give **8** and **9** by intramolecular cyclisation.—The mass, ^{1}H and ^{19}F nmr spectra of the compounds are reported.

Ergebnisse und Diskussion

Synthetische Aspekte

Aminofluorsilane sind in der Reaktion von Fluorsilanen mit lithiierten Aminen gut zugänglich[1,2]. Die erneute Umsetzung von Fluormethylphenyl-*tert*-butylaminosilan mit einem lithiierten Amin führt zur Bildung des Bis(alkylamino)silans **1**.

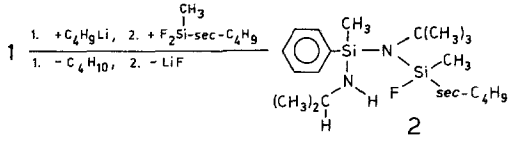


1

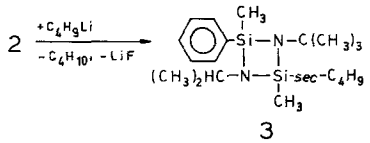
Lithiumsalze der Bis(alkylamino)silane reagieren mit Dihalogensilanen im Molverhältnis 1:1 zu cyclischen Silicium—Stickstoff-Ver-

0026-9247/78/0109/1067/$ 01.40

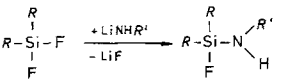
bindungen[3–5]. Die Stabilität der Aminofluorsilane ermöglicht durch schrittweise Durchführung dieser Reaktion die Darstellung der offenkettigen Verbindung **2**.



Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist nur die Bildung eines der zwei möglichen Strukturisomeren nachweisbar. Auf Grund der chemischen Verschiebungen der Alkylaminogruppen im Vergleich zu **1** wird die Substitution und somit vorhergehende Lithiierung der *tert*-Butylamino- und nicht der Isopropylaminogruppierung angenommen. **2** reagiert mit Butyllithium glatt unter Butan- und LiF-Abspaltung zu der Ringverbindung **3**.

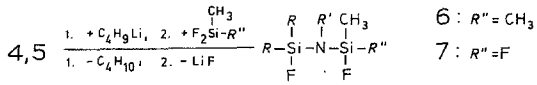


In Abhängigkeit von den Substituenten zeigen die Aminofluorsilane ein unterschiedliches Reaktionsverhalten gegenüber Butyllithium[6]. Räumlich anspruchsvolle (**4**) und mesomeriestabilisierende (**5**) Liganden bilden mit Butyllithium bei Raumtemperatur stabile Lithioaminofluorsilane[7], die, wie jetzt gezeigt werden konnte, mit Fluorsilanen Substitutionsreaktionen eingehen und somit die Synthese von Bis(fluorsilyl)aminen auch unterschiedlicher Liganden ermöglichen (**6**, **7**). Symmetrisch substituierte Verbindungen dieser Art konnten bisher nur auf einem anderen Reaktionsweg dargestellt werden[8].



4,5

	R	R'
4	sec-C_4H_9	iso-C_3H_7
5	CH_3	2,4,6-$C_6H_2(CH_3)_3$

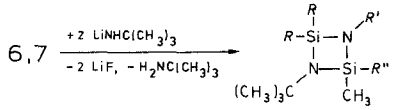


6,7

6: $R'' = CH_3$

7: $R'' = F$

6 und **7** reagieren mit lithiiertem *tert*-Butylamin intramolekular unter Cyclisierung. Die Isolierung der offenkettigen Verbindungen im Molverhältnis 1 : 1 scheitert hier auch bei Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) an dem Reaktionsverhalten der acyclischen Verbindungen, die mit Lithio-*tert*-butylamin unter LiF-Abspaltung und Rückgewinnung von unlithiiertem *tert*-Butylamin und nicht unter Substitution reagieren. Die Darstellung der Heterocyclen **8** und **9** erfolgt daher unter Einsatz der doppelt molaren Menge des Lithio-*tert*-butylamins.



8,9

	R	R'	R"
6,8	sec-C_4H_9	iso-C_3H_7	CH_3
7,9	CH_3	2,4,6-$C_6H_2(CH_3)_3$	F

Spektroskopische Untersuchungen

Die charakteristische N-H-Valenzschwingung der Verbindungen **1**, **2** und **4** tritt in den IR-Spektren um 3390 cm^{-1} auf.

In den ^{1}H-NMR-Spektren finden sich die *sec*-C_4H_9-Substituenten in Nachbarschaft zum elektropositiveren Silicium als überlagerte Multipletts. Die Verbindungen **1**—**3** und **9** enthalten chirales Silicium und sollten daher als Racemate vorliegen, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht das Ziel näherer NMR-spektroskopischer Untersuchungen war. **3** tritt im ^{1}H-NMR-Spektrum als *cis*/*trans*-Isomerengemisch im Verhältnis 1 : 1 auf. In den ^{19}F-NMR-Spektren von **2**, **4** und **6** werden zwei chemische Verschiebungen beobachtet. Auf Grund von Studien an Molekülmodellen und der Tatsache, daß wir bei früher untersuchten Si-N-Verbindungen, die ebenfalls chirales Silicium enthielten[9], keine analogen Aufspaltungen beobachten konnten, führen wir die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Fluorsignale auf die gehinderte Rotation in diesen relativ sperrig gebauten Molekülen zurück. Nähere Untersuchungen werden derzeit durchgeführt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Chemische Verschiebungen δ^1H, $\delta^{19}F$ *und Kopplungskonstanten* J_{HF} *der dargestellten Verbindungen*[a]

Verb.	δ^1H (ppm)[b]				$\delta^{19}F$ (ppm)[c]	J_{HF} (Hz)
1	0,32	$SiCH_3$	3,22	CH[d]		
	1,10	$C(CH_3)_2$	7,5	C_6H_5		
	1,30	$C(CH_3)_3$				
2	0,23	$FSiCH_3$	1,9/0,8	*sec*-C_4H_9[e]	16,2	7,5 $FSiCH_3$
	0,57	$SiCH_3$	3,28	CH	15,7	
	1,03	$C(CH_3)_3$	7,5	C_6H_5		
	1,15	$C(CH_3)_2$				
3[f]	0,37	$SiCH_3$	1,03	$C(CH_3)_3$		
	0,50	$SiCH_3$	1,09	$C(CH_3)_3$		
	0,66	$SiCH_3$	3,22	CH		
	0,68	$SiCH_3$	3,26	CH		
	1,8/0,8	*sec*-C_4H_9[e]	7,5	C_6H_5		
4	1,10	$C(CH_3)_2$	3,15	CH	12,6	
	1,9/0,6	*sec*-C_4H_9[e]			12,3	
5[g]	0,10	$SiCH_3$	2,8	NH	35,8	5,8 $FSiCH_3$
	1,95	4-$C_6H_2CH_3$	6,72	C_6H_2		
	2,17	2,6-C_6H_2-$(CH_3)_2$				
6	0,28	$SiCH_3$	1,28	$C(CH_3)_2$	23,3 $FSiCH_3$	7,0 $FSiCH_3$
	1,9/0,7	*sec*-C_4H_9[e]	3,26	CH	2,0 FSi *sec*-C_4H_9	1,5 $FSiNSiCH_3$
					1,3 FSi *sec*-C_4H_9	
7	0,14	$SiCH_3$	2,27	2,6-$C_6H_2(CH_3)_2$		
	0,19	$Si(CH_3)_2$	6,90	C_6H_2	35,2 F_2SiCH_3	4,0 F_2SiCH_3
	2,20	4-$C_6H_2CH_3$			31,1 $FSi(CH_3)_2$	6,4 $FSi(CH_3)_2$
8	0,23	$SiCH_3$	1,25	$C(CH_3)_2$		
	1,17	$C(CH_3)_3$	3,28	CH		
	1,9/0,6	*sec*-C_4H_9[e]				
9	0,37	$Si(CH_3)_2$	2,20	4-$C_6H_2CH_3$	53,8	
	0,38	$SiCH_3$	2,27	2,6-$C_6H_2(CH_3)_2$		5,6 $FSiCH_3$
	1,28	$C(CH_3)_3$	7,32	C_6H_2		

[a] 30proz. Lösung in CH_2Cl_2; [b] *TMS* interner Standard; [c] C_6F_6 interner Standard; [d] $^3J_{HCNH} = 4{,}2$ Hz; [e] überlagerte Multipletts; [f] *cis/trans*-Isomere im Verhältnis 1:1; [g] $\delta^{29}Si = 1{,}9$ (ppm), $J_{SiF} = 284{,}4$ (Hz), gemessen als 50proz. Lösung in C_6F_6, *TMS* intern.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. Massenspektren: CH 5-Spektrometer der Fa. Varian MAT (Peaks über $m/e = 100$ mit mehr als 5%, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität); ^1H- und ^{19}F-NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. Die NMR-Spektren sind in einer Tabelle zusammengefaßt.

Aminosilane **1**, **4** *und* **5**

Zu einer Vorlage von 0,1 mol *N*-Fluormethylphenyl-*tert*-butylaminosilan[2] für (**1**) bzw. 0,1 mol Di-*sec*-butyldifluorsilan für (**4**) oder Difluordimethylsilan für (**5**) in jeweils 100 ml Petroläther wird unter Rühren bei −10 °C (Innenthermometer) die äquimolare Menge der entsprechenden lithiierten Amine als Aufschlämmung in Hexan getropft. Anschließend wird die Temp. langsam erhöht und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden abgezogen und die Verbindungen über eine *Vigreux*kolonne gereinigt.

Acyclische Verbindungen **2**, **6** *und* **7**

Die Darstellung erfolgt nach Lithiieren von 0,1 mol **1**, **4** oder **5** mit Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) im Eisbad und anschließender Zugabe der äquimolaren Menge der entsprechenden Fluorsilane nach obiger Vorschrift.

Cyclisierung der Aminofluorsilane zu **3**, **8** *und* **9**

0,1 mol **2** wird unter Rühren mit 0,1 mol C_4H_9Li (15proz. Lösung in Hexan) versetzt. In exothermer Reaktion wird eine Butanabspaltung beobachtet. Die Aufarbeitung von **3** erfolgt wie oben beschrieben. Zur Darstellung von **8** und **9** werden 0,1 mol **6** in 100 ml *THF* bzw. 0,1 mol **7** in 100 ml *PE* mit einer Lösung von 0,2 mol $LiNHC(CH_3)_3$ in 100 ml *THF* (**8**) bzw. einer Aufschlämmung von 0,2 mol $LiNHC(CH_3)_3$ in 150 ml *PE* versetzt und etwa 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der Aufarbeitung, die analog den acyclischen Verbindungen erfolgt, kann *tert*-Butylamin zu fast 50 % zurückgewonnen werden.

tert-Butylamino-iso-propylamino-methylphenylsilan (**1**)

Sdp. 71 °C/0,01 Torr, Ausb. 20 g (80 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 250 (19) $[M]^+$, 235 (100) $[M\text{-}CH_3]^+$, 220 (9) $[M\text{-}2\,CH_3]^+$, 192 (22) $[M\text{-}C_4H_{10}]^+$, 177 (73), 162 (11) und weitere Bruchstücke.

$C_{14}H_{26}N_2Si$ (250,5). Ber. C 67,14, H 10,46, N 11,18.
Gef. C 66,96, H 10,27, N 11,30.

1-sec-Butyl-1-fluor-1,3-dimethyl-3-phenyl-3-isopropylamino-2-tert-butyl-1,3,2-disilazan

Sdp. 91 °C/0,01 Torr, Ausb. 17 g (65 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 268 (8) $[M]^+$, 253 (18) $[M\text{-}CH_3]^+$, 292 (100), 255 (15) und weitere Bruchstücke.

$C_{19}H_{37}FN_2Si_2$ (368,7). Ber. C 61,90, H 10,12, N 7,60.
Gef. C 62,01, H 10,21, N 7,68.

1-tert-Butyl-3-isopropyl-2-sec-butylmethyl-2,4-dimethyl-4-phenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**3**)

Sdp. 89 °C/0,01 Torr, Ausb. 26 g (75 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 348 (5) $[M]^+$, 333 (84) $[M\text{-}CH_3]^+$, 291 (100) $[M\text{-}C_4H_9]^+$.

$C_{19}H_{36}N_2Si_2$ (348,7). Ber. C 65,45, H 10,41, N 8,03.
Gef. C 65,27, H 10,44, N 7,93.

Di(sec-Butyl)-isopropylamino-fluorsilan (**4**)

Sdp. 37 °C/0,01 Torr, Ausb. 18 g (85 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 219 (12) $[M]^+$, 204 (92) $[M\text{-}CH_3]^+$, 180 (50), 162 (100) $[M\text{-}C_4H_9]^+$, 148 (40), 123 (60), 120 (53) und weitere Bruchstücke.

$C_{11}H_{26}FNSi$ (219,4). Ber. C 60,21, H 11,94, N 6,38.
Gef. C 60,27, H 11,95, N 6,31.

Dimethyl-(2,4,6-trimethylphenyl)amino-fluorsilan (**5**)

Sdp. 68 °C/0,01 Torr, Ausb. 19 g (90 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 211 (100) $[M]^+$, 196 (70) $[M\text{-}CH_3]^+$, 191 (13) $[M\text{-}HF]^+$, 181 (40) $[M\text{-}2\,CH_3]^+$, 156 (64) und weitere Bruchstücke.

$C_{11}H_{18}FNSi$ (211,4). Ber. C 62,51, H 8,58, N 6,63.
Gef. C 62,47, H 8,55, N 6,49.

1,1,1-(Di-sec-butyl-fluor)-3,3,3-dimethyl-fluor)-N-isopropyl-disilazan (**6**)

Sdp. 46 °C/0,01 Torr, Ausb. 22 g (75 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 295 (3) $[M]^+$, 280 (15) $[M\text{-}CH_3]^+$, 238 (100) $[M\text{-}C_4H_9]^+$, 182 (83), 160 (48) und weitere Bruchstücke.

$C_{13}H_{31}F_2NSi_2$ (295,6). Ber. C 52,83, H 10,57, N 4,74.
Gef. C 53,01, H 10,69, N 4,79.

1,1,3-Trifluor-1,3,3-trimethyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3,2-disilazan (**7**)

Sdp. 52 °C/0,01 Torr, Ausb. 20 g (70 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 291 (99) $[M]^+$, 276 (67) $[M\text{-}CH_3]^+$, 272 (17) $[M\text{-}F]^+$, 261 (36) $[M\text{-}2\,CH_3]^+$, 195 (100), 191 (60), 180 (38) und weitere Bruchstücke.

$C_{12}H_{20}F_3NSi_2$ (291,5). Ber. C 49,45, H 6,92, N 4,81.
Gef. C 49,57, H 6,94, N 4,83.

1-tert-Butyl-2,2-di-sec-butyl-3-isopropyl-4,4-dimethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**8**)

Sdp. 53 °C/0,01 Torr, Ausb. 27 g (85 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 328 (2) $[M]^+$, 313 (10) $[M\text{-}CH_3]^+$, 271 (100) $[M\text{-}C_4H_9]^+$, 236 (37).

$C_{17}H_{40}N_2Si_2$ (328,7). Ber. C 62,12, H 12,27, N 8,52.
Gef. C 61,88, H 11,98, N 8,62.

1-tert-Butyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2-fluormethyl-4,4-dimethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**9**)

Sdp. 80 °C/0,01 Torr, Ausb. 11 g (35 %).

MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* 324 (23) $[M]^+$, 309 (100) $[M\text{-}CH_3]^+$, 289 (9), 271 (6) und weitere Bruchstücke.

$C_{16}H_{29}FN_2Si_2$ (324,6). Ber. C 59,21, H 9,01, N 8,63.
Gef. C 59,02, H 8,89, N 8,57.

Literatur

[1] *U. Wannagat, H. Bürger* und *F. Höfler*, Mh. Chem. **99**, 1198 (1968).
[2] *U. Klingebiel* und *A. Meller*, Chem. Ber. **109**, 2430 (1976).
[3] *U. Wannagat* und *D. Labuhn*, Mh. Chem. **104**, 1453 (1973).
[4] *U. Wannagat*, Chem. Ztg. **97**, 105 (1973).
[5] *W. Fink*, Angew. Chem. **803**, 78 (1966).
[6] *U. Klingebiel* und *A. Meller*, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 27 (1977).
[7] *U. Klingebiel* und *A. Meller*, Z. Naturforsch. **32 b**, 537 (1977).
[8] *U. Wannagat, E. Bogusch* und *F. Höfler*, J. Organomet. Chem. **7**, 203 (1967).
[9] *U. Klingebiel, H. Hluchy* und *A. Meller*, Chem. Ber. **111**, 906 (1978).