

DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON N,N'-DIPHENYL-CYCLODISILAZANEN

L. BIHÁTSI, Á. SZÖLLÖSY*, E. SATTLER** und J. NAGY

Institut für Anorganische Chemie,
Technische Universität, H-1521 Budapest

Summary

Several N,N'-diphenylcyclodisilazanes substituted by methyl and phenyl groups at the silicon atoms were synthesized by pyrolysis or *via* the appropriate lithium-organic compounds. The structures were corroborated by ^1H —, ^{13}C — and ^{29}Si —NMR spectroscopy. The assignments of the ^{13}C —NMR spectra were completed and the effect of the change of the substituents on the silyl-methyl ^1H —NMR chemical shifts as well as on the ^{29}Si chemical shifts was investigated.

Einleitung

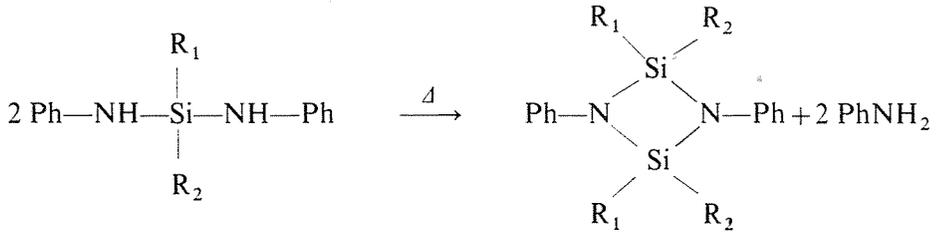
Zwecks spektroskopischer und Strukturuntersuchungen stellten wir als Modellverbindungen einige N,N'-Diphenyl-cyclodisilazane her. Über die UV- und massenspektroskopischen Untersuchungen [1,2], sowie über die Ergebnisse der Strukturbestimmung mit Hilfe der Röntgendiffraktion [3] berichteten wir bereits. In vorliegender Publikation möchten wir über die Herstellung und die ^1H —, ^{13}C — und ^{29}Si —NMR spektroskopischen Daten dieser Verbindungen berichten. In unseren Untersuchungen stand die Wirkung der Substituenten am Si-Atom im Vordergrund.

Herstellung

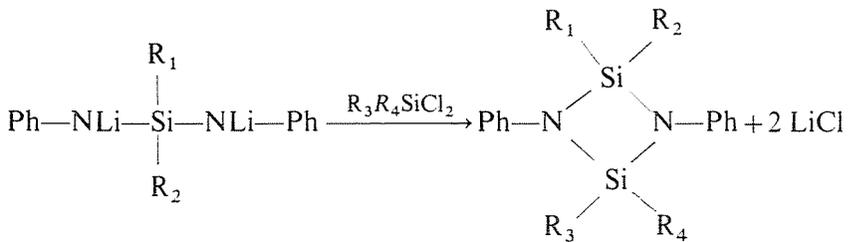
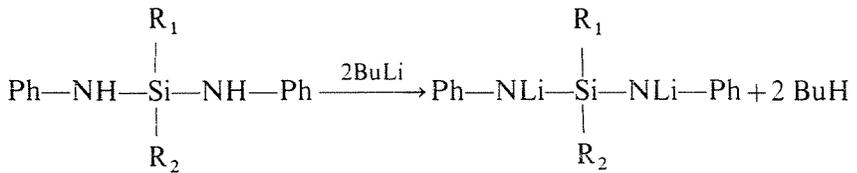
Zur Herstellung von N,N'-Diphenyl-cyclodisilazanen sind mehrere Methoden bekannt [4, 5, 6]. Durch Pyrolyse von Bis-anilino-diorgano-silan sind Abkömmlinge herstellbar, in denen beide Si-Atome gleichermassen substituiert sind („symmetrische Abkömmlinge“).

* Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität, H-1521 Budapest

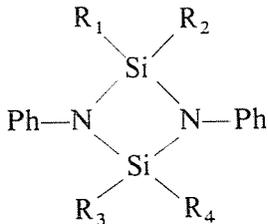
** Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe



Über die Herstellung des Dilithiumsalzes von Bis-anilino-diorganosilanen kann man in der Reaktion mit den entsprechenden Diorgano-dichlorosilanen sowohl zu „symmetrisch“ als auch zu „unsymmetrisch“ substituierten Abkömmlingen gelangen.



Mit Hilfe der obengenannten Reaktionen stellten wir die folgenden Abkömmlinge her, in denen an den Si-Atomen Methyl- bzw. Phenylgruppen stehen.



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	Me	Me	Me	Me
2	Me	Me	Me	Ph
3	Me	Ph	Me	Ph
4	Ph	Ph	Me	Me
5	Ph	Ph	Ph	Me
6	Ph	Ph	Ph	Ph

NMR-Untersuchungen

Die ¹H—, ¹³C— und ²⁹Si—NMR-Spektren der Verbindungen 1 bis 6 erstellten wir an Spektrometern mit 2.3 und 7.0 T Feldstärke.

In den ¹H-Spektren zeigen sich abhängig von der Struktur zwei Signalgruppierungen: die Signale der Methylgruppe bzw. der Protonen des aromatischen Ringes. Der Effekt der Substituenten am N-Atom auf die chemische Verschiebung der Silyl-methylgruppe ist in der Literatur ausführlich beschrieben [7], jedoch ist der Effekt der Substituenten am Si-Atom weniger bekannt, da Abkömmlinge mit unsymmetrisch substituierten Si-Atomen in grösserer Zahl erst in jüngster Vergangenheit bekannt wurden [8, 9].

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß ein Methyl → Phenylgruppentausch die Abschirmung der übrigen Methylgruppen senkt. Tausch am selben Si-Atom bewirkt ein Anwachsen der chemischen Verschiebung um 0.3 ppm,

Tabelle 1

Die Chemische Verschiebung der ¹H- und ¹³C—NMR-Signale der Silylmethylgruppen der Verbindungen 1 bis 6 sowie der ²⁹Si—NMR-Signale

Verbindung	δ ¹ H	δ ¹³ C	δ ²⁹ Si
1	0.62 (Si—Me ₂)	1.5 (Si—Me ₂)	5.98 (Si—Me ₂)
2	0.91 (Si—Me ₂)	−2.2 (Si—Me)	6.98 (Si—Me ₂)
	0.73 (Si—Me)	1.2	−6.65 (Si—MePh)
	0.72 (Si—Me)	1.7	
3	1.03 (Si—Me)	−2.4 (Si—Me)	−5.55 (Si—MePh)
4	0.78 (Si—Me ₂)	1.4 (Si—Me ₂)	8.05 (Si—Me ₂)
			−18.00 (Si—Ph ₂)
5	1.08 (Si—Me)	−2.7 (Si—Me)	−4.26 (Si—MePh)
			−16.58 (Si—Ph ₂)
6	—	—	−15.82 (Si—Ph ₂)

ein Tausch am gegenüberliegenden Si-Atom um 0.1 ppm. Letzterer Effekt ist von der relativen Raumlage der Phenylgruppe unabhängig. Ein zweifacher Methyl→Phenyl-Tausch am gegenüberliegenden Si-Atom verursacht ein Anwachsen der chemischen Verschiebung um 0.16 ppm. Die genannten Effekte sind in guter Näherung additiv und so konnte die chemische Verschiebung der Silyl-methylgruppen in **3** und **5** im Besitz der übrigen Daten mit einem Fehler von 0.01 ppm voraus abgeschätzt werden. Aus dem Wert der chemischen Verschiebung konnte jedoch die „cis“ bzw. „trans“-Struktur von **3** nicht bestimmt werden. Als Anhaltspunkt kann dienen, daß Breed [10] bei analogen Verbindungen (u. a. Cyclotrisilazanen) in Spektren von „trans“-Verbindungen an den Silyl-methylgruppen eine weitreichende Kopplung beobachten konnte, dies jedoch bei den „cis“-Verbindungen nicht nachweisbar war. Auf Grund dessen kann man für **3** die „cis“-Struktur vorschlagen, was auch Dipolmomentmessungen unterstreichen [11].

Die Signale der o-, m- bzw. p-ständigen Protonen der N-Phenyl- und Si-Phenylgruppen zeigten erst bei 300 MHz ein zur Zuordnung geeignetes Teilspektrum (Tabelle 2).

Tabelle 2

Die Chemische Verschiebung der ^1H -NMR-Signale der Si- und N-Phenylgruppen der Verbindungen 1 bis 6

Verbindung	$\delta\text{N-Ph}$			$\delta\text{Si-Ph}$		
	ortho	para	meta	meta	para	ortho
1	6.66d	6.76t	7.16t			
2	6.45	—6.80m	6.95—7.20m	7.25—7.40m	7.60—7.80m	
3	6.49d	6.65t	6.97t	7.36—7.46m		7.80d
4	6.63d	6.70t	7.04t	7.35—7.47m		7.81d
5	6.50	—6.75m	6.80—7.10m	7.30—7.55m	7.70—7.95m	
6	6.55d	6.66t	7.33—7.53m	7.33—7.53m		7.85d

Der Methyl → Phenylgruppentausch beeinflusst auch — wenn auch in geringerem Masse als in den ^1H -Spektren — die ^{13}C chemische Verschiebung der Silylmethylgruppen (Tabelle 1). Ein Tausch am gleichen Si-Atom verursacht eine Verringerung der chemischen Verschiebung um 3.5—4.0 ppm, der δ -Effekt fällt in die Größenordnung der Reproduzierbarkeit und ist somit vernachlässigbar. Die Zuordnung der Signale der aromatischen Kohlenstoffatome konnte ebenfalls nur mit Hilfe der Spektren bei 7.0 T durchgeführt werden, da die Signale sehr nahe beieinander liegen.

Die Vorteile der Messung bei größerem magnetischen Feld zeigt z. B. das Spektrum von **5**, wo die zwei Si-Phenylgruppen nicht äquivalent sind und somit auch die ipso- und ortho-ständigen Kohlenstoffatome anisochron sind. An den

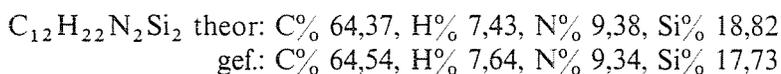
meta- und para-ständigen Kohlenstoffatomen der Si-Phenylgruppe tritt jedoch auch noch bei 75 MHz eine zufällige Isochronie auf. Die Signalzuordnung, die wir unter Hinzunahme der aromatischen Substituenteneinflüsse anfertigten, zeigt Tabelle 3.

An der chemischen Verschiebung der ^{29}Si -Signale sind zwei entgegengesetzte Effekte zu erkennen. Ein Methyl \rightarrow Phenyl-Tausch bewirkt in α -Stellung 10,0—12,7 ppm wachsende Abschirmung, in γ -Stellung jedoch 1,0—1,5 ppm sinkende Abschirmung. Ähnlich wie bei den Silyl-methylsignalen in den ^1H -Spektren kommt auch hier eine Additivität der Substituenteneffekte gut zur Wirkung.

Experimenteller Teil

Die Spektrenaufnahmen wurden mit einem JEOL FX—100 und einem Bruker WH—300 Spektrometer gemacht, Lösungsmittel war Deuteriochloroform, innerer Standard TMS.

1. (Methode 1) 1,3-Diphenyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan: in ein Destilliergefäß (mit 15 cm Kolonne ohne Füllung) gibt man 36,3 g (0,15 mol) Bis-anilino-dimethyl-silan. Mit Hilfe einer elektrischen Heizung wird allmählich auf 320—340 °C erhitzt und der Kolbeninhalt auf dieser Temperatur belassen, bis kein Anilin mehr aus dem System abdestilliert. Reaktionszeit 6,6 Stunden. Das im Kolben gebliebene Rohprodukt wird aus Benzol umkristallisiert, man erhält 18,46 g (0,062 mol) reines Produkt. Ausbeute 82,6%, Schmp.: 256 °C.



2. (Methode 2) 1,3,4-Triphenyl-2,2,4-trimethyl-cyclodisilazan: in einem Kugelkoben (Rührer, Kühler, Thermometer, Tropftrichter) gibt man eine Lösung von 36,3 g (0,15 mol) Bis-anilino-dimethylsilan in 160 ml n-Hexan. Dazu tropft man unter Rühren kontinuierlich eine 15%-ige Lösung von 19,2 g (0,3 mol) n-Butyl-lithium in n-Hexan. Nachdem die Entwicklung des während der Reaktion entstehenden Butans beendet ist, gibt man 28,65 g (0,15 mol) Methyl-phenyl-dichlorsilan zum Reaktionsgemisch, gefolgt von 4 Stunden Erhitzen auf Rückflusstemperatur. Das entstandene Lithiumchlorid wird abgefiltert, das entstandene Rohprodukt aus n-Hexan umkristallisiert, wobei man 33,5 g (0,09 mol) reines Produkt erhält. Ausbeute 62%, Schmp.: 174 °C.

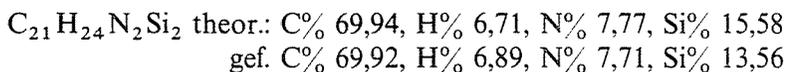


Tabelle 3

Die Chemische Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der Si- und N-Phenylgruppen der Verbindungen 1 bis 6

Ver- bin- dung	$\delta\text{N-Ph}$				$\delta\text{Si-Ph}$				$\delta\text{Si-Ph}_2$			
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
1	146,3	117,9	129,6	118,4								
2	145,7	117,9	129,4	118,4	134,7	134,3	128,3	130,7				
3	145,5	118,4	129,3	118,8	135,1	134,5	128,4	130,9				
4	145,5	118,4	129,3	118,8					131,9	135,7	128,3	130,9
5	145,3	118,7	129,2	118,9	134,7	134,7	128,3	131,0	131,7*	136,0	128,3	131,0
6	145,2	119,2	129,1	119,1					132,4*	135,9	128,3	131,0
									132,0	136,2	128,3	131,1

* Alternative Zuordnung.

3. 1,2,3,4-Tetraphenyl-2,4-dimethyl-cyclodisilazan (s. Methode 1): 45,6 g (0,15 mol) Bis-anilino-methyl-phenylsilan

Erhitzen auf 332—420 °C

Reaktionszeit 5,3 Stunden

Ausbeute 27,7 g (87,6%)

Schmp.: 286—286,5 °C

$C_{26}H_{26}N_2Si_2$ theor.: C% 73,88, H% 6,20, N% 6,63, Si% 13,29
gef.: C% 74,24, H% 6,37, N% 5,87, Si% 12,71

4. 1,2,2,3-Tetraphenyl-4,4-dimethyl-cyclodisilazan (s. Methode 2): Lösung von 54,9 g (0,15 mol) Bis-anilino-diphenylsilan in 200 ml Xylol

12,9 g (0,3 mol) n-Butyl-lithium (15%-ige Lösung in n-Hexan)

19,35 g (0,15 mol) Dimethyl-dichlorsilan

6 Stunden unter Refluxtemperatur

Ausbeute 33,5 g (53%)

Schmp.: 186,5 °C

$C_{26}H_{26}N_2Si_2$ theor.: C% 73,88, H% 6,20, N% 6,63, Si% 13,29
gef.: C% 74,12, H% 6,60, N% 6,56, Si% 12,93

5. 1,2,2,3,4-Pentaphenyl-4-methyl-cyclodisilazan (s. Methode 2): Lösung von 49,8 g (0,136 mol) Bis-anilino-diphenylsilan in 200 ml Xylol

15%-ige Lösung von 17,4 g (0,272 mol) n-Butyl-lithium in n-Hexan

6,5 Stunden auf Refluxtemperatur

Umkristallisieren aus Benzol

Ausbeute 27,0 g (41,5%)

Schmp.: 222,5 °C

$C_{31}H_{28}N_2Si_2$ theor.: C% 76,81, H% 5,82, N% 5,78, Si% 11,59
gef.: C% 76,76, H% 5,94, N% 5,56, Si% 10,94

6. 1,2,2,3,4,4-Hexaphenyl-cyclodisilazan (s. Methode 1): 54,9 g (0,15 mol) Bis-anilino-diphenylsilan

Erhitzen auf 420—462 °C

Reaktionszeit 5 Stunden

Umkristallisieren aus Brombenzol

Ausbeute 38,9 g (95%)

Schmp.: 352 °C

$C_{36}H_{30}N_2Si_2$ theor.: C% 79,07, H% 5,53, N% 5,13, Si% 10,27
gef.: C% 78,94, H% 5,82, N% 5,11, Si% 9,55.

Zusammenfassung

Es wurden mit Hilfe von Pyrolyse bzw. über lithium-organische Verbindungen am Siliziumatom Methyl- bzw. Phenylsubstituierte N,N'-Diphenylcyclodisilazane hergestellt. Die Struktur der Verbindungen wurde mit Hilfe der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR Spektren nachgewiesen. Es wurde die Signalzuordnung der ^{13}C NMR-Spektren durchgeführt, sowie die Wirkung der Substituentenaustausche auf die chemische Verschiebung der Protonen und der Siliziumatome der Silylgruppen untersucht.

Literatur

1. VESZPRÉMI, T.—BIHÁTSI, L.—NAGY, J.: *J. Organometal. Chem.* 236, 163 (1982).
2. MÜLLER, T.—BIHÁTSI, L.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 112, 99 (1983).
3. PÁRKÁNYI, L.—DUNAJ-JURČO, M.—BIHÁTSI, L.—HENCSEI, P.: *Cryst. Struct. Comm.* 9, 1049 (1980).
4. PEAKE, J. S.: *U. S. Patent* 3, 140, 288 (1964).
5. FINK, W.: *U. S. Patent* 3, 565, 934 (1971).
6. FINK, W.: *Helv. Chim. Acta* 47, 498 (1964).
7. FINK, W.: *Angew. Chem.* 78, 803 (1966).
8. KLINGEBIEL, U.—MELLER, A.: *Z. anorg. allg. Chem.* 428, 27 (1977).
9. KLINGEBIEL, U.—BEUTMANN, D.—MELLER, A.: *J. Organometal. Chem.* 144, 381 (1978).
10. BREED, L. W.—WILEY, J. C.: *Inorg. Chem.* 11, 1634 (1972).
11. ZSOMBOK, GY.: privat Mitteilung.

László BIHÁTSI
Áron SZÖLLÖSY
József NAGY

} H-1521 Budapest

Ewald SATTLER D-7500 Karlsruhe Engesserstr. Geb.-Nr. 30. 45 FRG