

Christina Ebker

**Silylhydroxylamine, Bis(hydroxylamino)silane
und Silylethylendiamine
– Synthesen, Strukturen, Silatropie –**



Cuvillier Verlag Göttingen

**Silylhydroxylamine, Bis(hydroxylamino)silane
und Silylethylendiamine
– Synthesen, Strukturen, Silatropie –**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Christina Ebker
aus Ostercappeln

Göttingen 2003

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2003
Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2003
ISBN 3-89873-869-8

D 7

Referent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Korreferent: Prof. Dr. J. Magull

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2003

⊕ CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2003

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2003

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-869-8

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2001 bis März 2003 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel bedanke ich mich besonders für die Stellung des interessanten Themas, die allzeit gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Wir leben alle unter dem gleichen Himmel,
aber wir haben nicht alle den gleichen Horizont.

Konrad Adenauer

Meinen Eltern

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Ad	Adamantyl
b	breites Signal
bzw.	beziehungsweise
tBu	tert.-Butyl, C ₄ H ₉
C	Celsius
ca.	circa
cm	Zentimeter
τ	chemische Verschiebung (NMR), Deformationsschwingung (IR)
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
dt	Dublett vom Triplet
d. h.	das heißt
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl, C ₂ H ₅
FI	Feldionisation
°	Grad
g	Gramm
h	Stunde(n)
HSAB	Principle of Hard and Soft Acids and Bases (Pearson-Konzept)
HOMO	highest occupied molecular orbital
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
kJ	Kilojoule
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplet
[M] ⁺	Molekülion
ml	Milliliter
Me	Methyl, CH ₃
M-Effekt	Mesomerie-Effekt
MS	Massenspektroskopie
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
n-Bu	n-Butyl, C ₄ H ₉

NMR	Kernmagnetische Resonanz, nuclear magnetic resonance Valenzschwingung
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
pm	Picometer
ppm	parts per million
R	Substituent, Rest
∠N	Winkelsumme am Stickstoffatom
s	Singulett
s.	siehe
sept	Septett
t	Triplett
tert., t.	tertiär
tt	Triplett vom Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
u	unit
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

I Theoretischer Teil

1	Einleitung	1
1.1	Synthese von Silylhydroxylaminen	1
1.1.1	Synthese von Mono(silyl)hydroxylaminen	1
1.1.2	Synthese von Bis(silyl)hydroxylaminen	2
1.1.3	Synthese von Tris(silyl)hydroxylaminen	2
1.2	Eigenschaften von Silylhydroxylaminen	3
1.2.1	Anionische Umlagerung	3
1.2.2	Radikalische Umlagerung	5
1.2.3	Dyotrope Umlagerung	6
1.2.4	Thermische Umlagerung	6
1.3	Darstellung von Si-N-Verbindungen	8
1.3.1	Silylierte Ethylendiamine	9
1.3.2	1,3-Diaza-2-silacyclopentane	10
2	Problemstellung	12
3	Ergebnisse und Diskussion	13
3.1	Silylhydroxylamine	13
3.1.1	Synthese und Reaktionen von Mono(silyl)hydroxylaminen	13
3.1.1.1	Kristallstruktur des tert.-Butyldiphenylsilylhydroxylamins 3	14
3.1.2	Synthese und Reaktionen von Bis(silyl)hydroxylaminen	16
3.1.2.1	Darstellung der Bis(silyl)hydroxylamine 4 und 5	16
3.1.2.2	Darstellung von N-tert.-Butylchlorphenylsilyl-O-trimethylsilylhydroxylamin 6	17
3.1.3	Synthese und Reaktionen von Tris(silyl)hydroxylaminen	18
3.1.3.1	Darstellung der Tris(silyl)hydroxylamine 7 - 10	18
3.1.3.2	Dyotrope Umlagerung von Tris(silyl)hydroxylaminen	19
3.1.3.2.1	Dyotrope Umlagerung von N,N-Bis(tert.-butyldimethylsilyl)-O-fluordimethylsilylhydroxylamin 9	20
3.1.3.3	Thermische Umlagerung von Tris(silyl)hydroxylaminen	21
3.1.3.3.1	Thermische Umlagerung eines di(methyl)silylsubstituierten Tris(silyl)-hydroxylamines zu einem Silylaminodisiloxan	23

3.1.3.3.2	Thermische Umlagerung von fluorfunktionellen Tris(silyl)hydroxylaminen	23
3.1.3.3.3	Thermische Umlagerung von N,O-Bis(tert.-butyldimethylsilyl)-N-fluor-dimethylsilylhydroxylamin 11	24
3.1.4	Darstellung von Bis(silyl)stannylhydroxylaminen	24
3.1.4.1	Darstellung von N,O-Bis(trimethylsilyl)-N-(trimethylstannyl)hydroxylamin 14	24
3.1.4.2	Quantenchemische Berechnungen an Bis(silyl)stannylhydroxylaminen	25
3.1.4.3	Kristallstruktur des 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-3,7-bis[(3-tert.-butyl-1,1,3,3-tetramethyl)-1,3-disiloxano]-4,8-bis(tert.-butyldimethylsiloxy)-1,3,5,7-tetraoxa-2,4,6,8-tetrastanna-[4.2.0.0 ^{2,5}]-tricyclooctan 15	27
3.1.5	Darstellung von O,O'-Bis(hydroxylamino)silanen	30
3.1.5.1	Darstellung der O,O'-Bis(hydroxylamino)silane 16-19	30
3.1.5.1.1	Kristallstruktur des Di-tert.-butyl-O,O'-bis(hydroxylamino)silans 19	31
3.1.5.2	Darstellung von 2,2-O,O'-Bis(hydroxylamino)-1,3-di-tert.-butyl-4,4-dimethyldisilazan 20	32
3.1.5.3	Quantenchemische Untersuchung von O,O'-Bis(hydroxylamino)silanen	33
3.1.6	Synthese des Di-tert.-butylchlorfluorsilans 21	35
3.2	Silylierte Alkylendiamine	36
3.2.1	N,N'-Bis(silyl)ethylendiamine	36
3.2.1.1	Synthese von N,N'-bissilylierten Ethylendiaminen	36
3.2.1.2	Darstellung des N,N'-Bis(di-tert.-butylfluorsilyl)ethylendiamins 24	37
3.2.1.2.1	Kristallstruktur des N,N'-Bis(di-tert.-butylfluorsilyl)ethylendiamins 24	38
3.2.1.2.2	Darstellung von N,N'-Dilithium-N,N'-bis(di-tert.-butylfluorsilyl)ethylendiamid-THF-Addukt 25	40
3.2.1.2.3	Darstellung von 1-Di-tert.-butylfluorsilyl-2,2-di-tert.-butyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan 26	40
3.2.2	Darstellung von 1,3-Diaza-2-silacyclopentanen	42
3.2.2.1.	Darstellung von exocyclisch fluorsilylsubstituierten 1,3-Diaza-2-silacyclopentanen	42
3.2.2.2	Cyclisierung von N,N'-Bis(trimethylsilyl)ethylendiamin mit Fluorsilanen	44
3.2.2.2.1	Kristallstruktur des 2-tert.-Butyl-2-fluor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-silacyclopentans 30	44
3.2.2.3	Cyclisierung von N,N'-Bissilylethylendiaminen mit Chlorsilanen	46

3.2.2.4	Darstellung von 1,3-Bis(tert.-butyldimethylsilyl)-1,3-diaza-2-silacyclopentan 34	48
3.2.4	Darstellung von N-Monosilylethyldiaminen	48
3.2.4.1	Darstellung von N-(tert.-Butylmethylphenylsilyl)ethyldiamin 35	48
3.2.4.2	Darstellung von N-Monosilylethyldiaminen mit Fluorsilanen	49
3.2.5.1	Darstellung von unsymmetrischen zweifach silylierten Ethyldiaminen mit Chlorsilanen	50
3.2.5.2	Darstellung von unsymmetrischen zweifach silylierten Ethyldiaminen mit Fluorsilanen	51
3.2.6	Darstellung von 2,2-Dichlor-1-tert.-butylmethylphenylsilyl-3-trimethylsilyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan 41	51
3.2.7	Darstellung von N,N'-Bissilylpropylendiaminen	52
3.2.8	Cyclisierung eines N,N'-Bissilylpropylendiamins	52
3.2.9.1	Darstellung des N-Di-tert.-butylmethylsilylpropylendiamins 45	53
3.2.9.2	Darstellung von N-Di-tert.-butylhydroxysilylpropylendiamin 46	53
3.2.9.2.1	Kristallstruktur des N-Di-tert.-butylhydroxysilylpropylendiamin 46	54
4	Zusammenfassung	56
5	Ausblick	67

II Experimenteller Teil

6	Präparative Vorschriften	69
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	69
6.2	Arbeitsvorschriften für die Verbindungen 1 - 46	69
7	Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen	75
7.1	Allgemeine Bemerkungen	75
7.2	Namen, Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten, massen-, infrarot- und NMR-spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen 1 – 46	76

III Anhang

8	Literaturverzeichnis	135
----------	-----------------------------	-----

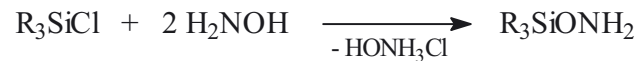
1 Einleitung

1.1 Synthese von Silylhydroxylaminen

1.1.1 Synthese von Mono(silyl)hydroxylaminen

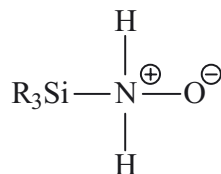
Im Jahre 1963 wurden Organosilylhydroxylamine erstmalig von *Wannagat* und *Pump*^[1] synthetisiert. Freies Hydroxylamin reagiert mit Triorganylchlorosilanen ausschließlich zu monosilylierten Hydroxylaminen.

Gleichung 1:



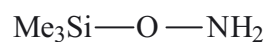
Zunächst ging man aufgrund des Reaktionsverhaltens und der damals vorhandenen Spektroskopiemethoden von einer sogenannten Aminoxid-Struktur aus^[1]:

Abbildung 1: Lewisstruktur des Silylaminoxids



Mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse^[2] und durch Dipolmomentmessungen^[3] ermittelte man sechs Jahre später die tatsächliche Struktur des Trimethylsilylhydroxylamins:

Abbildung 2: Trimethylsilylhydroxylamin



Während bei der Alkylierungsreaktion von Hydroxylamin mit Alkylhalogeniden sowohl die Erst- als auch die Zweitsubstitution am Stickstoff stattfinden^[4], erfolgt bei allen Silylierungsreaktionen von Hydroxylamin und N-Alkylhydroxylaminen eine Substitution am Sauerstoff^[5].

Gegenüber der harten Lewis-Base Sauerstoff zeigt das Siliciumatom in der Regel eine größere Reaktivität als gegenüber der weicheren Lewis-Base Stickstoff. Die Ausbildung einer Silicium-Sauerstoff-Bindung führt zum thermodynamisch stabileren Produkt, da die