

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](http://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 <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
C	Celsius
ca.	circa
cm	Zentimeter
$\tau$	chemische Verschiebung (NMR), Deformationsschwingung (IR)
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
dt	Dublett vom Triplet
d. h.	das heißt
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
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] <sup>+</sup>	Molekülion
ml	Milliliter
Me	Methyl, CH <sub>3</sub>
M-Effekt	Mesomerie-Effekt
MS	Massenspektroskopie
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
n-Bu	n-Butyl, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

NMR	Kernmagnetische Resonanz, nuclear magnetic resonance Valenzschwingung
Ph	Phenyl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
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

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	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
<b>2</b>	<b>Problemstellung</b>	12
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	13
3.1	Silylhydroxylamine	13
3.1.1	Synthese und Reaktionen von Mono(silyl)hydroxylaminen	13
3.1.1.1	Kristallstruktur des tert.-Butyldiphenylsilylhydroxylamins <b>3</b>	14
3.1.2	Synthese und Reaktionen von Bis(silyl)hydroxylaminen	16
3.1.2.1	Darstellung der Bis(silyl)hydroxylamine <b>4</b> und <b>5</b>	16
3.1.2.2	Darstellung von N-tert.-Butylchlorphenylsilyl-O-trimethylsilylhydroxylamin <b>6</b>	17
3.1.3	Synthese und Reaktionen von Tris(silyl)hydroxylaminen	18
3.1.3.1	Darstellung der Tris(silyl)hydroxylamine <b>7</b> - <b>10</b>	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 <b>9</b>	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 <b>11</b>	24
3.1.4	Darstellung von Bis(silyl)stannylhydroxylaminen	24
3.1.4.1	Darstellung von N,O-Bis(trimethylsilyl)-N-(trimethylstannyl)hydroxylamin <b>14</b>	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 <sup>2,5</sup> ]-tricyclooctan <b>15</b>	27
3.1.5	Darstellung von O,O'-Bis(hydroxylamino)silanen	30
3.1.5.1	Darstellung der O,O'-Bis(hydroxylamino)silane <b>16-19</b>	30
3.1.5.1.1	Kristallstruktur des Di-tert.-butyl-O,O'-bis(hydroxylamino)silans <b>19</b>	31
3.1.5.2	Darstellung von 2,2-O,O'-Bis(hydroxylamino)-1,3-di-tert.-butyl-4,4-dimethyldisilazan <b>20</b>	32
3.1.5.3	Quantenchemische Untersuchung von O,O'-Bis(hydroxylamino)silanen	33
3.1.6	Synthese des Di-tert.-butylchlorfluorsilans <b>21</b>	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 <b>24</b>	37
3.2.1.2.1	Kristallstruktur des N,N'-Bis(di-tert.-butylfluorsilyl)ethylendiamins <b>24</b>	38
3.2.1.2.2	Darstellung von N,N'-Dilithium-N,N'-bis(di-tert.-butylfluorsilyl)ethylendiamid-THF-Addukt <b>25</b>	40
3.2.1.2.3	Darstellung von 1-Di-tert.-butylfluorsilyl-2,2-di-tert.-butyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan <b>26</b>	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 <b>30</b>	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 <b>34</b>	48
3.2.4	Darstellung von N-Monosilylethyldiaminen	48
3.2.4.1	Darstellung von N-(tert.-Butylmethylphenylsilyl)ethyldiamin <b>35</b>	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 <b>41</b>	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 <b>45</b>	53
3.2.9.2	Darstellung von N-Di-tert.-butylhydroxysilylpropylendiamin <b>46</b>	53
3.2.9.2.1	Kristallstruktur des N-Di-tert.-butylhydroxysilylpropylendiamin <b>46</b>	54
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	56
<b>5</b>	<b>Ausblick</b>	67

## II Experimenteller Teil

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

## III Anhang

<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	135
----------	-----------------------------	-----



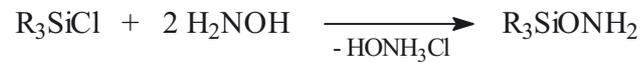
# 1 Einleitung

## 1.1 Synthese von Silylhydroxylaminen

### 1.1.1 Synthese von Mono(silyl)hydroxylaminen

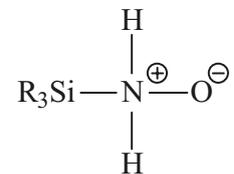
Im Jahre 1963 wurden Organosilylhydroxylamine erstmalig von *Wannagat* und *Pump*<sup>[1]</sup> synthetisiert. Freies Hydroxylamin reagiert mit Triorganylchlorosilanen ausschließlich zu monosilylierten Hydroxylaminen.

*Gleichung 1:*



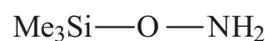
Zunächst ging man aufgrund des Reaktionsverhaltens und der damals vorhandenen Spektroskopiemethoden von einer sogenannten Aminoxid-Struktur aus<sup>[1]</sup>:

*Abbildung 1:* Lewisstruktur des Silylaminoxids



Mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse<sup>[2]</sup> und durch Dipolmomentmessungen<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup>, erfolgt bei allen Silylierungsreaktionen von Hydroxylamin und N-Alkylhydroxylaminen eine Substitution am Sauerstoff<sup>[5]</sup>.

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