

## Über Darstellung und Eigenschaften von monomeren, polymeren und cyclischen Methylsilyldiaminen

Von FRIEDRICH AUGUST HENGLEIN und KLAUS LIENHARD

(Eingegangen am 27. Juni 1959)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Durch Reaktion von Trimethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan und Dimethyl-bis-[diäthylamino]-silan mit Äthylendiamin, Dimethyläthylendiamin, Tetramethylen-diamin und Hexamethylen-diamin wurden verschiedene monomere, polymere und cyclische Methylsilyldiamine dargestellt. Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen werden beschrieben.

### SUMMARY:

By the reaction of trimethylchlorosilane, dimethyldichlorosilane and dimethyl-bis-[diethylamino]-silane with ethylenediamine, dimethyl-ethylenediamine, tetramethylenediamine and hexamethylenediamine, some monomer, polymer and cyclic methylsilyldiamines have been prepared. The properties of the compounds obtained are described.

### 1 Einleitung

In Fortführung unserer Untersuchungen über Organosiliciumketten, welche in abwechselnder Folge Alkylsilylgruppen und organische Reste als Kettenbausteine enthalten, wie die von uns früher beschriebenen Polysilylacetale<sup>1,2)</sup> und Polysilyldicarbonsäureester<sup>3)</sup>, sollte nunmehr die Bindung der einzelnen Kettenbausteine über N-Atome erfolgen. Dies wurde zunächst durch Umsetzungen von Äthylendiamin und Hexamethylen-diamin mit Dimethyldichlorsilan erreicht, wobei jedoch nur Molekulargewichte von rund 1000 bis 2000 erzielt wurden. Im Durchschnitt doppelt so hohe Molekulargewichte wurden durch Umaminierung erreicht. Die Reaktionsweise bei den Umsetzungen mit Chlorsilanen wurde zunächst durch Synthese der entsprechenden monomeren Silyldiamine untersucht.

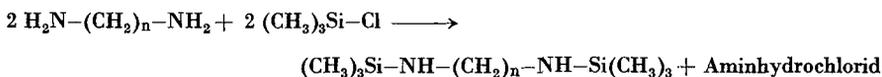
<sup>1)</sup> F. A. HENGLEIN und P. SCHMULDER, Makromolekulare Chem. **13** (1954) 53-70.

<sup>2)</sup> F. A. HENGLEIN und H. NIEBERGALL, Chemiker-Ztg. **80** (1956) 611.

<sup>3)</sup> F. A. HENGLEIN, G. ABELSNEs, H. HENEKA, KL. LIENHARD, PR. NAKHRE und K. SCHEINOST, Makromolekulare Chem. **24** (1957) 1-24.

## 2 Allgemeiner Teil

Die zunächst dargestellten monomeren Silyldiamine wurden gemäß folgender Reaktionsgleichung erhalten:

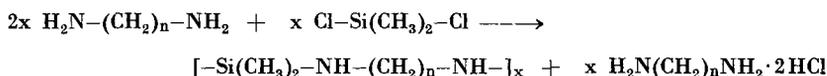


wobei, entsprechend den verwendeten Aminen,  $n = 2, 4, 6$  ist.

Hierbei ist bemerkenswert, daß selbst bei 30% Über- bzw. Unterschub an Amin stets nur das disubstituierte Derivat isoliert werden konnte. Diese Beobachtung sowie die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen stehen im Einklang mit den Mitteilungen von U. WANNAGAT und W. LIEHR<sup>4)</sup> über das N,N'-Bis-[trimethylsilyl]-hydrazin. Diese Verbindung kann als Anfangsglied (mit  $n = 0$ ) der oben formulierten homologen Reihe angesehen werden.

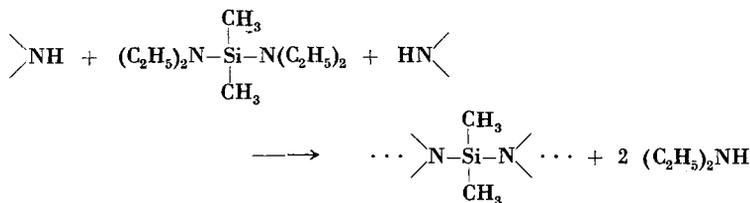
Die dargestellten Monomeren sind wasserklare Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch. Ihre Hydrolyseempfindlichkeit ist groß; in etwa 1%iger benzolischer Lösung sind sie durch Schütteln mit dem gleichen Volumen  $\text{H}_2\text{O}$  nach 3 Minuten quantitativ hydrolysiert.

Die Bildung der in analoger Weise durch Reaktion von Äthylendiamin und Hexamethyldiamin erhaltenen Polymeren sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



Die Polymeren erwiesen sich jedoch als raumvernetzte Produkte. Es mußte also eine teilweise Substitution der bei obiger Formulierung noch verbliebenen zweiten Aminowasserstoffatome eingetreten sein.

Als besonders geeignet für die Darstellung polymerer Silylamine erwies sich die von E. LARSSON und O. MJÖRNE<sup>5)</sup> erstmals zur Darstellung monomerer Silylamine angewandte Umaminierungsreaktion. Sie verläuft nach folgendem Schema:



<sup>4)</sup> U. WANNAGAT und W. LIEHR, *Angew. Chem.* **24** (1957) 783.

<sup>5)</sup> E. LARSSON und O. MJÖRNE, *Svensk Kem. Tid.* **61** (1949) 59.

Die Reaktionen lassen sich ohne Lösungsmittel durchführen, und überschüssige Ausgangsstoffe sowie das als Nebenprodukt gebildete Diäthylamin lassen sich durch Destillation weitgehend aus dem Reaktionsprodukt entfernen. Die so erhaltenen Polymeren besitzen im Durchschnitt ein etwa doppelt so großes Molekulargewicht wie bei der Reaktion mit Chlorsilanen.

Die Polydimethylsilyläthylendiamine sind gelbliche bis bernsteinfarbene weiche, klebrige, harzartige Massen. Die Hydrolyseempfindlichkeit ist wegen des hohen Vernetzungsgrades, wodurch der Angriff der H<sub>2</sub>O-Moleküle sterisch behindert wird, geringer als bei den Monomeren. Bei Ausschluß von O<sub>2</sub> und Feuchtigkeit sind die Polymeren bis etwa 300°C beständig.

Die Polydimethylsilylhexamethylendiamine sind grünliche, dickflüssige bis elastisch weiche Massen. Durch einstündiges Erhitzen im N<sub>2</sub>-Strom auf 300°C werden sie in weiße, schaumgummiartige Massen verwandelt, wobei etwa 5% des Aminstickstoffs abgespalten werden.

Tab. 1. Überblick über einige Eigenschaften der dargestellten Polysilyldiamine

Polymeres aus:	Darstellungsmethode	Mol.-Gewicht M	rel. Hydrolysegeschw. *)	Vernetzungsgrad (%)	Aussehen
Äthylendiamin	HCl-Abspaltung	1960	9	90	weiches Harz
	Umaminierung	3100	6,3	85	plast. Harz
Hexamethylendiamin	HCl-Abspaltung	980	95	41	dickfl. Öl
	Umaminierung	2140	49	16	weiche, elast. Masse

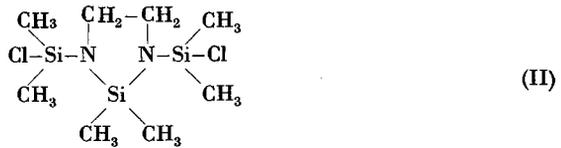
\*) in %, bezogen auf Hydrolysegeschwindigkeit des Monomeren = 100%.

Bei Tetramethylendiamin führt die Umaminierung zu einer unbeständigen Ringverbindung:



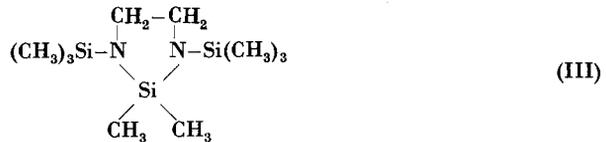
die unter Aufspaltung des Ringes zu spontaner Polymerisation neigt. Der Polymerisationsgrad beträgt nach 24 Stdn. 5,3, nach 10 Tagen 6,0.

Bei der Darstellung von Polydimethylsilyläthylendiamin bildet sich bei einem Überschuß an Dimethyldichlorsilan als Nebenprodukt eine Cl-haltige Ringverbindung der Formel:



Die Verbindung kristallisiert in weißen Nadeln und reagiert mit wenigen Tropfen Wasser unter heftigem Zischen. Beim Erhitzen auf 150°C im N<sub>2</sub>-Strom (in geringem Maße auch schon bei der Vakuumdestillation) tritt Polykondensation ein unter Abspaltung von Dimethyldichlorsilan.

Eine ähnliche, Cl-freie Verbindung wurde aus Bis-[trimethylsilyl]-äthylendiamin und Dimethyldichlorsilan erhalten:



Aus Dimethyläthylendiamin entsteht durch Umaminierung nicht wie erwartet ein linearpolymeres Produkt, sondern ausschließlich die monomere Ringverbindung



Die beiden letzten Verbindungen sind im Vakuum ohne Zersetzung destillierbare, wasserklare Flüssigkeiten.

Von den Ringverbindungen II, III, IV, sowie von Bis-[trimethylsilyl]-äthylendiamin wurden IR-Spektren aufgenommen, die deutlich eine strukturelle Verwandtschaft erkennen lassen. Die Ringstrukturen ergeben sich aus dem Fehlen einer N-H-Bande. Allen vier Spektren ist eine scharf ausgeprägte Bande bei 930–950 cm<sup>-1</sup> gemeinsam, die nicht zugeordnet werden konnte. Vermutlich entspricht sie der Si-N-Bindung. Eine mittelstarke Bande bei 1350 cm<sup>-1</sup> ist nur bei den Ringverbindungen zu beobachten.

Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die dargestellten Verbindungen und ihre physikalischen Eigenschaften. Verbindungen unter 1) wurden durch Umsetzung mit Methylchlorsilanen dargestellt, Verbindungen unter 2) durch Umaminierung.

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten Silyldiamine und deren physikalische Daten

Name der Verbindung	Summenformel (bzw. Si : N-Verh.)	Mol.- Gew.	Sdp.	$n_D^{20}$	$D_{20}$
1 a) N,N'-Bis-[trimethylsilyl]-äthylendiamin . . . . .	$C_8H_{24}N_2Si_2$	204,4	80,5°/15 mm Hg	1,4274	0,8156
b) N,N'-Bis-[trimethylsilyl]-tetramethylendiamin . . . . .	$C_{10}H_{28}N_2Si_2$	232,5	87–88°/4 mm Hg	1,4346	0,8251
c) N,N'-Bis-[trimethylsilyl]-hexamethylendiamin . . . . .	$C_{12}H_{32}N_2Si_2$	260,5	80–81°/0,01 mm Hg	1,4383	0,8260
d) 1,3-Bis-[dimethylchlorosilyl]-2,2-dimethyl-1,3-diaza- 2-sila-cyclopentan . . . . .	$C_8H_{22}Cl_2N_2Si_3$	301,4	84°/0,03 mm Hg (Schmp. 40°C)	—	—
e) 1,3-Bis-[trimethylsilyl]-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2- sila-cyclopentan . . . . .	$C_{10}H_{28}N_2Si_3$	260,5	105–107°/17 mm Hg	1,4432	0,8623
f) Poly-dimethylsilyl-äthylendiamin . . . . .	$[C_6H_{16}N_2Si_2]_n$	1960	—	—	—
g) Poly-dimethylsilyl-hexamethylendiamin . . . . .	Si : N = 1 : 1,42	980	—	—	—
2 a) 1,2,2,3-Tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan . . . . .	$C_6H_{16}N_2Si$	144,3	132,5–133,5°/747 mm Hg	1,4430	0,8689
b) 2,2-Dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cycloheptan (instabil)	$C_6H_{16}N_2Si$	144,3	57,5°/16 mm Hg	—	—
c) Poly-dimethylsilyl-äthylendiamin . . . . .	$[C_6H_{16}N_2Si_2]_n$	3100	—	—	—
d) Poly-dimethylsilyl-tetramethylendiamin . . . . .	$[C_6H_{16}N_2Si]_n$	866	—	—	—
e) Poly-dimethylsilyl-hexamethylendiamin . . . . .	Si : N = 1 : 1,72	2140	—	—	—

### 3 Versuchsteil

#### Allgemeine Beschreibung der Versuche

Bei allen Operationen war auf sorgfältigsten Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten. Bei Temperaturen über 100°C wurde im N<sub>2</sub>-Strom gearbeitet.

Die Umsetzungen mit Methylchlorsilanen erfolgten ganz allgemein in einem 250 ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter. Das Amin wurde im Kolben in Benzol gelöst und das Chlorsilan, ebenfalls in benzolischer Lösung, langsam unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgefäß wurde in einem Eisbad gekühlt. Nach 4stündigem Rühren wurde das ausgefällte, schneeweiße Aminhydrochlorid abfiltriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Die destillierbaren Endprodukte wurden durch Rektifikation bzw. Vakuumfraktionierung rein gewonnen. Die Polymeren wurden durch mehrstündiges Erhitzen im Hochvakuum von Lösungsmittel und Ausgangsstoffen weitgehend befreit.

Bei den Umaminierungen wurde in einem mit Thermometer, N<sub>2</sub>-Kapillare und Rückflußkühler versehenen 100 ccm-Kolben das Reaktionsgemisch (ohne Lösungsmittel) mit einem auf 120°C regulierten Ölbad erhitzt. Die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches sank mit zunehmender Konzentration an abgespaltenem Diäthylamin bis sie bei Erreichung des Gleichgewichts konstant blieb. Dann wurde das Diäthylamin über den im oberen Teil mit RASCHIG-Ringen gefüllten und so als Kolonne wirkenden Kühler abdestilliert. Bereits nach zweimaliger Wiederholung dieses Vorganges waren 95–99% der theoretischen Menge Diäthylamin abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte durch Destillation bzw. Hochvakuumtrocknung.

#### 31 Dimethyl-bis-[diäthylamino]-silan

Diese Ausgangsverbindung für die Umaminierung wurde durch Umsatz von Dimethyldichlorsilan mit wasserfreiem Diäthylamin im Verhältnis 1:4 in benzolischer Lösung dargestellt. Ausbeute 55%. Sdp.<sub>17</sub> 81,5 – 82°C.

#### 32 N,N'-Bis-[trimethylsilyl]-äthylendiamin (a)

#### N,N'-Bis-[trimethylsilyl]-tetramethylendiamin (b)

#### N,N-Bis-[trimethylsilyl]-hexamethylendiamin (c)

0,1 Mol Amin, in 50 ccm Benzol gelöst, wurden mit 0,1 Mol Trimethylchlorsilan, ebenfalls in 50 ccm Benzol gelöst, zur Reaktion gebracht.

- |   |   |
|---|---|
| a) C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>  | Ber. Si 27,46 N 13,71 M = 204,4           |
| (Ausbeute 30%)  | Gef. Si 26,9 N 13,65 M (Cyclohexan) = 206 |
| b) C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> | Ber. Si 24,11 N 12,05 M = 232,5           |
| (Ausbeute 26%)  | Gef. Si 24,3 N 11,9 M (Cyclohexan) = 233  |
| c) C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> | Ber. Si 21,59 N 10,75 M = 260,5           |
| (Ausbeute 35%)  | Gef. Si 21,9 N 10,76 M (Cyclohexan) = 264 |

#### 33 1,3-Bis-[dimethylchlorsilyl]-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan (II)

0,3 Mol Äthylendiamin (durch Dest. über geschmolzenem Na gereinigt), in 100 ccm Benzol gelöst, wurden mit 0,3 Mol Dimethyldichlorsilan, in 100 ccm Benzol gelöst, zur Reaktion gebracht. Ausbeute 60% (daneben 15,6% polymerer Rückstand).

$C_8H_{22}Cl_2N_2Si_3$  Ber. Si 27,93 N 9,30 Cl 23,53 M = 301,4  
 Gef. Si 26,8 N 9,53 Cl 23,4 M (Äthylendibromid) = 324

34 *1,3-Bis-[trimethylsilyl]-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan* (III)

0,04 Mol N,N'-Bis-[trimethylsilyl]-äthylendiamin, in 30 ccm Benzol gelöst, reagierten mit 0,02 Mol Dimethyldichlorsilan, ebenfalls in 30 ccm Benzol gelöst. Ausbeute 40%.

$C_{10}H_{28}N_2Si_3$  Ber. Si 32,31 N 10,75 M = 260,5  
 Gef. Si 31,9 N 10,6 M (Cyclohexan) = 257

35 *1,2,2,3-Tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan* (IV)

0,05 Mol N,N'-Dimethyläthylendiamin wurden mit 0,05 Mol Dimethyl-bis-[diäthylamino]-silan umaminiert. Ausbeute 39%.

$C_6H_{16}N_2Si$  Ber. Si 19,42 N 19,45 M = 144,3  
 Gef. Si 18,9 N 19,33 M (Cyclohexan) = 148

36 *2,2-Dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cycloheptan* (I) (*polymerisiert sich zu Polydimethylsilyl-tetramethylendiamin*)

0,1 Mol käufliches Tetramethylendiamin (FLUKA A.G.) wurde mit 0,1 Mol Dimethyl-bis-[diäthylamino]-silan umaminiert. Ausbeute 50%.

$C_8H_{16}N_2Si$  Ber. Si 19,42 N 19,45 M = 144  
 bzw.  $[C_6H_{16}N_2Si]_n$  Gef. Si 19,15 N 19,70 M (extrapoliert auf den Zeitpunkt der Destillation)  $\approx$  150  
 M (nach 10 Tagen) = 866 (Cyclohexan)

37 *Polydimethylsilyl-äthylendiamin*

a) 0,6 Mol Äthylendiamin, in 60 ccm Benzol gelöst, reagierten mit 0,3 Mol Dimethyldichlorsilan, in 60 ml Benzol gelöst. Ausbeute 20,0 g.

Für  $[C_6H_{16}N_2Si_2]_n$  Ber. Si 32,57 N 16,26  
 Gef. Si 32,3 N 17,0  $\bar{M}$  (Cyclohexan) = 1960

b) 0,1 Mol Äthylendiamin wurden mit 0,1 Mol Dimethyl-bis-[diäthylamino]-silan umaminiert. Ausbeute 8,6 g.

Für  $[C_6H_{16}N_2Si_2]_n$  Ber. Si 32,57 N 16,26  
 Gef. Si 31,5 N 17,0  $\bar{M}$  (Cyclohexan) = 3100

38 *Polydimethylsilyl-hexamethylendiamin*

a) 0,157 Mol Hexamethylendiamin, (durch Vakuumdestillation über pulverisiertem NaOH gereinigt) in 50 ccm Benzol gelöst, wurden mit 0,078 Mol Dimethyldichlorsilan, gelöst in 50 ccm Benzol, zur Reaktion gebracht. Ausbeute 6,4 g.

Gef. Si 17,4 N 12,4  $\bar{M}$  (Cyclohexan) = 980

b) 0,069 Mol Hexamethylendiamin wurden mit 0,069 Mol Dimethyl-bis-[diäthylamino]-silan umaminiert. Ausbeute 12,5 g.

Gef. Si 17,9 N 15,4  $\bar{M}$  (Cyclohexan) = 2140

### 39 *Analytisches*

Die Stickstoffbestimmung erfolgte durch Hydrolyse der Substanz mit 0,1 n HCl und Rücktitration der durch das Amin nicht gebundenen überschüssigen 0,1 n HCl mit 0,1 n NaOH. Wo dies nicht möglich, wurde die Substanz nach KJELDAHL aufgeschlossen und der Stickstoffgehalt nach der Mikro-KJELDAHL-Methode von E. MÖHLAU<sup>6)</sup> ermittelt. Die Siliciumbestimmung erfolgte durch Aufschluß der Substanz in der Universalbombe nach B. WURZSCHMITT und W. ZIMMERMANN<sup>7)</sup>; die gebildete Kieselsäure wurde durch Abrauchen mit konz. HCl unlöslich gemacht und dann ausgewogen.

---

<sup>6)</sup> E. MÖHLAU, Pharm. Zentralhalle Deutschland **89** (1950) 334.

<sup>7)</sup> B. WURZSCHMITT und W. ZIMMERMANN, Fortschr. chem. Forsch. **1** (1950) 485.