

Aminochlorsilane und ihre Umsetzung mit Ammoniak und Methylamin

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 51. Mitt.¹)

Von

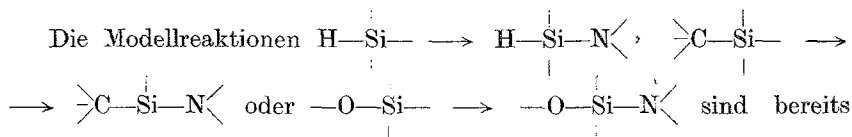
U. Wannagat und G. Schreiner²

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 2. September 1965)

Monoalkylamino- und Dialkylamino-dimethylchlorsilane bilden sich leicht durch Umsetzung von Dimethylchlorsilan mit der doppelten Menge an primären oder sekundären Aminen. Sie sind sehr hydrolyseempfindlich. Die Monoalkylaminoderivate neigen zur Selbstersetzung. Während die Reaktion der Dialkylaminoderivate mit Methylamin glatt zu Dialkylamino-methylamino-dimethylsilanen führt, spaltet Ammoniak die Alkylamino- bzw. Dialkylaminogruppe unter gleichzeitiger Bildung von Cyclosilazanen ab.

Monoalkylamino- and dialkylaminodimethylchlorosilanes are easily formed by reaction of dimethyldichlorosilane with the double of primary or secondary amines. They are very hygroscopic. The monoalkylaminoderivatives tend to selfdecomposition. The reaction with methylamine leads as expected to dialkylamino-methylamino-dimethylsilanes, whereas ammonia splits off the alkylamino as well as the dialkylamino groups and gives cyclosilazanes.



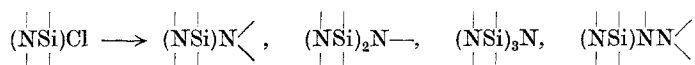
weitgehend bekannt. Uns interessierte nun im Rahmen unserer Untersu-

¹ 50. Mitt.: U. Wannagat und E. Bogusch, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 13 (1965).

² Auszüge aus der Dissertation G. Schreiner, Techn. Hochsch. Graz, 1964.

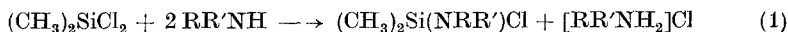
chungen über die Silicium—Stickstoff-Bindung, wie sich bereits N-substituierte Silane ihrer weiteren Umsetzung zu Silylaminen, Disilazanen, Trisilylaminen oder Silylhydrazinen gegenüber verhielten. In einer Reihe von Mitteilungen sollen unsere bisherigen Ergebnisse unterbreitet werden.

Übliche Ausgangskomponenten zur Darstellung von Si—N-Bindungen sind Si—Cl-Bindungen. Zur Lösung unserer Probleme



gingen wir daher von Aminochlorsilanen aus.

Die Darstellung der Alkylamino- und Dialkylamino-dimethyl-chlorsilane verlief glatt und mit Ausbeuten um 80% gemäß



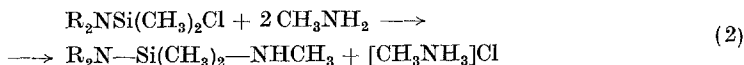
R stets Alkyl oder Aryl, R' stets Alkyl oder H

Die Substanzen fallen als klare Flüssigkeiten an, trüben sich jedoch rasch bei Feuchtigkeitzutritt. An der Luft bilden sie Nebel. Mit Wasser oder Methanol reagieren sie sehr heftig. Die Einwirkung der protonenaktiven Lösungsmittel findet bevorzugt bei den Monoalkylaminoderivaten statt. Sie ist ferner umso stärker, je kleiner der organische Substituent ist. Empirisch ließ sich eine angenäherte Reihe $\text{NHCH}_3 > \text{NHC}_2\text{H}_5 > \text{NHC}_3\text{H}_7 > \text{NHC}_4\text{H}_9 > \text{NHCH}(\text{CH}_3)_2 > \text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{NHC}_6\text{H}_{11} > \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 > \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 > \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 > \text{NHC}_6\text{H}_5$ aufstellen.

Die Dialkylaminodimethylchlorsilane färben sich beim Stehen langsam gelblich. Die Monoalkylaminodimethylchlorsilane neigen zur Selbstzersetzung. So ließen sich die Methylamino- und Äthylamino-derivate nicht mehr rein isolieren; sie zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur und in abgeschlossenen Ampullen. Hierüber wird in der folgenden Mitt. eingehender berichtet.

Alle Verbindungen lösen sich gut in Petroläther (40/60°), Benzin (80/120°), Benzol, Toluol, Xylol, Äther und Dioxan. Ihre physikalischen Daten sind in Tab. 1 niedergelegt.

Mit Methylamin setzen sich die Dialkylaminodimethylchlorsilane leicht nach



zu den wasserklaren, flüchtigen, nach Methylamin riechenden Dialkylamino-methylamino-dimethylsilanen um.

Die Reaktion der Monoalkylamino- wie der Dialkylaminodimethylchlorsilane mit Ammoniak in Petroläther oder Benzol führte dagegen nicht zu den erwarteten Silylaminen oder Disilazanen

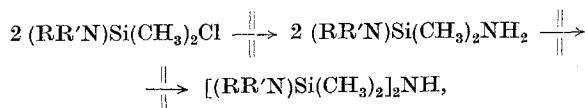


Tabelle 1. Physikalische Meßwerte der Aminochlorsilane I—XI und der Dialkylamino-methylamino-dimethylsilane XII—XIII

Lfd. Nr.	R	°C	Sdp., Torr	n_D^{20}	D_4^{20}	MR_L^{***}		MR_H	
						ber.	gef.	ber.	gef.
<i>Dialkylaminodimethylchlorsilane</i> $R_2NSi(CH_3)_2Cl$									
I*	C_2H_5	44—45	13	1,4300	0,8945	46,90	47,47	237,38	237,00
II	C_3H_7	40—42	9	1,4371	0,9100	56,13	55,55	278,58	278,48
III	$(CH_3)_2CH$	61—63	9	1,4389	0,9143	56,25	55,83	279,30	279,00
IV	C_4H_9	62	1,5	1,4410	0,9002	65,33	65,07	319,78	319,45
V*	$(CH_3)_2CHCH_2$	85—87	11	1,4411	0,8957	65,39	65,91	320,20	320,34
<i>Organylamino-dimethylchlorsilane</i> $RNHSi(CH_3)_2Cl$									
VI	C_3H_7	39—41	12—13	1,4250	0,9205	42,09	42,14	218,13	216,17
VII	$(CH_3)_2CH$	25—26	11	1,4198	0,9026	42,15	42,22	218,49	215,38
VIII*	C_4H_9	54—55	11	1,4290	0,9182	46,73	46,53	238,73	236,81
IX	$(CH_3)_2CHCH_2$	57	11—12	1,4282	0,9092	46,76	46,53	239,09	236,69
X	$C_6H_{11}^{**}$	87	12	1,4624	0,9815	53,88	53,78	281,33	280,43
XI	C_6H_5	75—76	1	1,5402	1,0912	52,85	53,42	283,75	286,83
<i>Dialkylamino-methylamino-dimethylsilane</i> $(R_2N)Si(CH_3)_2NHCH_3$									
XII	C_2H_5	40—41	13	1,4238	0,8139	50,26	50,23	229,43	228,28
XIII	C_3H_7	77	13	1,4294	0,8207	59,55	59,26	322,54	321,55

* Diese Verbindungen wurden auch von K. Rühlmann und M. Mansfeld., J. prakt. Chem. [4] 24, 226 (1964) dargestellt.
 ** Schmp. —3° *** MR_L = Molrefraktion nach Lorentz-Lorentz, MR_H = Molrefraktion nach Eisenlohr

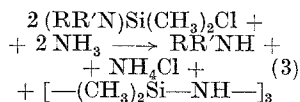
Tabelle 2. IR-Spektren einiger Aminochlordimethylsilane im Bereich 4000—650 cm⁻¹

Zuordnung	(C ₂ H ₇) ₂ NSi(CH ₃) ₂ Cl	(C ₄ H ₉) ₂ NSi(CH ₃) ₂ Cl	C ₆ H ₁₁ NHSi(CH ₃) ₂ Cl	C ₆ H ₅ NHSi(CH ₃) ₂ Cl
ν SiC		663 s	658 st	663 st
	683 m	680 s	684 s	689 st
	727 s	727 s		720 m
γ NH			799 st	796 sst
ν NSi	820 st	818 st	842 m	
γ CH _{ar}				903 sst
				998 st
				1029 st
				1076 st
				1151 m
ν NC	1041 st	1036 st	1032 st	1273 sst
δ NH			1174 s	1177 m
δ _s CH ₃ (Si)	1256 sst	1253 st	1257 sst	1258 sst
δ _{as} CH ₃ (Si)	1463 st	1465 st	1449 st	1499 sst
Phenyl				1600 sst
ν CH(N)	2868 m	2862 st	2848 sst	2897 m
ν CH(Si)	2927 st	2930 sst	2926 sst	
	2962 st	2958 sst	2960 sst	2960 m
ν CH _{ar}				3035 m
				3077 m
ν NH			3386 sst	3382 sst

Tabelle 3. Versuchsdaten zur Darstellung der Verbindungen I—XIII

Lfd. Nr.	eingesetzt				R	Ausbeute		
	g	Mol	g	Mol		g	Mol	% d. Th.
	<i>me</i> ₂ SiCl ₃		R ₂ NH					
I	168	1,3	199	2,74	C ₂ H ₅	186	1,14	87
II	64,5	0,5	101	1,0	C ₃ H ₇	85,5	0,44	89
III	64,5	0,5	101	1,0	(CH ₃) ₂ CH	35,5	0,18	37
IV	64,5	0,5	129	1,0	C ₄ H ₉	93,4	0,42	85
V	55,5	0,43	112	0,87	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	78,9	0,35	83
			RNH ₂					
VI	64,5	0,5	59,1	1,0	C ₃ H ₇	50,5	0,33	67
VII	64,5	0,5	59,1	1,0	(CH ₃) ₂ CH	56,8	0,37	75
VIII	64,5	0,5	73,2	1,0	C ₄ H ₉	62,0	0,37	75
IX	64,5	0,5	73,2	1,0	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	66,5	0,40	81
X	64,5	0,5	99,2	1,0	C ₆ H ₁₁	73,3	0,38	77
XI	64,5	0,5	93,1	1,0	C ₆ H ₅	30,8	0,16	33
	R ₂ NSi(CH ₃) ₂ Cl							
XII	35	0,21			C ₂ H ₅	29,0	0,18	85
XIII	40	0,2			C ₃ H ₇	30,1	0,16	79

sondern selbst bei -30° unter Abspaltung der Alkylaminogruppen und anschließender Kondensation zu Cyclosilazanen:



Diese Umsetzung ist um so erstaunlicher, als bei Umaminierungen in der Regel das leichter flüchtige durch das schwerer flüchtige Amin aus seiner Bindung an das Si-Atom verdrängt wird.

Die erwünschte Substitution zu Dialkylaminodimethylsilylaminen läßt sich jedoch mit Natriumamid bewirken. Hierüber berichtet ausführlich die 54. Mitt. (S. 1909 ff.).

Die IR-Spektren einiger charakteristischer Amino-chlorsilane wurden im Bereich $4000-650\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Banden und ihre vermutete Zuordnung finden sich in Tab. 2.

Experimenteller Teil

Darstellung der Aminodimethylchlorsilane

Zur vorgelegten Lösung von 0,5 g Dimethylchlorsilan in 500 ml Petroläther (PÄ, $40/60^\circ$) tropft innerhalb 20 Min. unter raschem Rühren 1 Mol des primären oder sekundären Amins. Es bildet sich sofort ein immer dichter werdender, flockiger

Tabelle 4. Analytische Daten der Amino-chlorsilane I—XI sowie der Dialkylaminomethylaminodimethylsilane XII—XIII

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew.		% C		% H		% N		% Si		% Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{ClNSi}$	165,72	169,3	43,44	43,18	9,74	9,71	8,47	8,40	16,95	16,62	21,40	21,25
II	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ClNSi}$	193,78		49,58	49,35	10,40	10,07	7,24	7,21	14,50	14,22	18,30	18,23
III	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ClNSi}$	193,78		49,58	49,10	10,40	10,15	7,24	7,20	14,50	14,20	18,30	18,35
IV	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ClNSi}$	221,83	219,8	54,12	54,30	10,92	11,03	6,32	6,35	12,68	12,75	15,96	15,81
V	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ClNSi}$	221,83		54,12	54,87	10,92	10,75	6,32	6,38	12,68	12,45	15,96	15,86
VI	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNSi}$	151,71		39,59	41,0(?)	9,30	9,47	9,24	9,31	18,50	18,14	23,37	23,15
VII	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNSi}$	151,71		39,59	39,76	9,30	9,16	9,24		18,50	18,36	23,37	23,09
VIII	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{ClNSi}$	165,72		43,44	43,42	9,74	9,73	8,47	8,40	16,95	16,90	21,40	21,08
IX	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{ClNSi}$	165,72	166,3	43,44	43,51	9,74	9,78	8,47	8,38	16,95	16,37	21,40	20,95
X	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClNSi}$	191,76	193,8	50,10	49,98	9,46	9,41	7,31	7,25	14,62	14,59	18,50	18,43
XI	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClNSi}$	185,71		51,74	51,97	6,51	6,67	7,53	7,43	15,12	15,00	19,10	19,05
XII	$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Si}$	160,33	164,2	52,42	51,76	12,58	12,70	17,48	17,36	17,52	17,17		
XIII	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$	188,38	186,4	57,38	57,55	12,84	12,81	14,87	14,79	14,91	14,78		

Niederschlag des Alkylammoniumchlorids. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten erfolgt Abdekantieren vom abgesetzten Niederschlag, dreimaliges Nachwaschen mit je 300 ml PÄ und Filtrieren über eine Nutsche. Aus den vereinigten Lösungen wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand schließlich über 20–30 cm lange *Vigreux*-Kolonnen im Wasserstrahlvak. fraktioniert.

Die eingesetzten Mengen wie die Ausbeuten an Reaktionsprodukten sind Tab. 3 zu entnehmen. Die Analysen finden sich in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$ führte selbst bei 300stdg. Erhitzen zu keiner vollständigen Reaktion. Bessere Ausbeuten an III sind durch Erhitzen in höhersiedenden Lösungsmitteln zu erwarten. Bei der Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Anilin fanden sich neben XI nach 12stdg. Erwärmen auch größere Mengen an $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$. Schmp. 40–42°.

Darstellung der Dialkylamino-methylamino-dimethylsilane

In die Lösung von 0,2 Mol Dialkylaminodimethylchlorsilan in 300 ml PÄ (40/60°) wird unter Rühren Methylamin eingeleitet, wobei sich unter Erwärmen rasch ein voluminöser Niederschlag von Methylammoniumchlorid bildet. Weiteres Einleiten von CH_3NH_2 bis zum Abklingen der exothermen Reaktion, 20 Min. langes Rückflußerhitzen, Filtrieren des Niederschlags nach Erkalten, gründliches Nachwaschen, Abdestillieren des PÄ und Fraktionieren des Rückstands über eine 30 cm-*Vigreux*-Kolonne sowie eine versilberte *Widmer*-Kolonne ergibt die in Tab. 3 angegebenen Ausbeuten.

Reaktionen der Dialkylaminodimethylchlorsilane mit Ammoniak

Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von 0,2 bis 0,3 Mol Dialkylaminodimethylchlorsilan in 500 ml PÄ (40/60°) bildet sich unter langsamer Erwärmung ein voluminöser Niederschlag von NH_4Cl . Weiteres Einleiten von NH_3 bis zum Wiedererkalten, Filtrieren, Waschen, Abdestillieren des Lösungsmittels und Fraktionierung über eine 30 cm-*Vigreux*-Kolonne führte stets zum Dialkylamin, Hexamethylcyclotrisilazan XIV (Sdp.₁₂ 66–68°; n_D^{20} 1,4442; gef. %C 33,24, %H 9,35, %N 19,20, %Si 38,35; ber. %C 32,83, %H 9,65, %N 19,25, %Si 38,40) und Oktamethylcyclotetrasilazan XV, Schmp. 94–95°. Die Ergebnisse blieben bei einer Reaktionstemp. von –25/–30° unverändert.

Im Einzelnen entstanden so aus 50 g (0,3 Mol) I 15 g (70%) XIV und 3,8 g (17%) XV, aus 45 g (0,2 Mol) IV 23,8 g (92%) Dibutylamin, 9 g (62%) XIV und 3,8 g (26%) XV und aus 40 g (0,26 Mol) VI 15,1 g (83%) XIV und 3,0 g (16%) XV.

Unser Dank gilt Herrn Dr. H. Jonas, Farbenfabriken Bayer Leverkusen, für die Bereitstellung des Dimethyldichlorsilans.