

Zur Umsetzung von metallierten (Di)Alkylaminosilylaminen mit Chlorsilanen

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

Von

U. Wannagat und G. Schreiner²

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz³

(Eingegangen am 29. Januar 1968)

Na- und Li-metallierte Dialkylaminodimethylsilylamine reagieren mit $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ oder $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wie aus den Gl. (1) bis (12) ersichtlich, zu in 1- oder auch in 1- und 3-Stellung dialkylamino- und chlorsubstituierten Disilazanen (I bis IV) bzw. zu den Tris(silyl)aminen V und VI. — Ein Überblick orientiert über sämtliche Reaktionsschritte alkylamino- oder phoxysubstituierter Silylamine, wie sie in unseren Mitteilungen über SiN-Verbindungen 51 bis 55⁴ und 73 bis 74 ausführlich beschrieben sind.

Na- and Li-metallated (di)alkylaminodimethylsilylamines react according to equations (1)—(12) with $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ or $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, to give the dialkylamino and chloro substituted disilazanes (I—IV) and tris(silyl)amines (V—VI). A review is given of all reaction steps of alkylamino or phenoxy substituted silylamines described earlier and in detail in the authors papers 51 to 55⁴ and 73 to 74 on Si-N compounds.

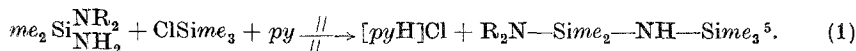
¹ 73. Mitt.: U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **99**, 1372 (1968).

² Mit Auszügen aus der Dissertation G. Schreiner, Techn. Hochschule Graz, 1965.

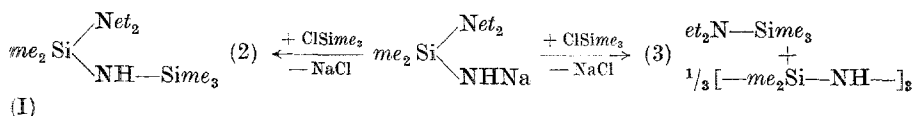
³ Neue Anschrift: U. W., D-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4, Inst. für Anorganische Chemie der Techn. Universität Braunschweig.

⁴ a) U. W. und G. Sch., Mh. Chem. **96**, 1889 (1965); b) U. W. und G. Sch., Mh. Chem. **96**, 1895 (1965); c) U. W., G. Sch., O. Brandstätter und M. Peach, Mh. Chem. **96**, 1902 (1965); d) G. Sch., J. Pohl und U. W., Mh. Chem. **96**, 1909 (1965); e) U. W. und G. Sch., Mh. Chem. **96**, 1916 (1965).

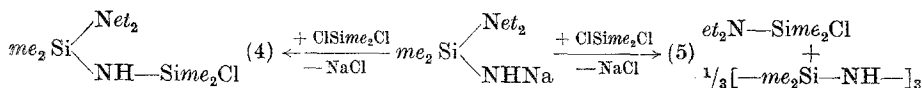
Dialkylamino-amino-dimethylsilane reagierten überraschenderweise nicht mit Trimethylchlorsilan, auch nicht in Gegenwart von Chlorwasserstoff-Fängern wie Pyridin^{4e}



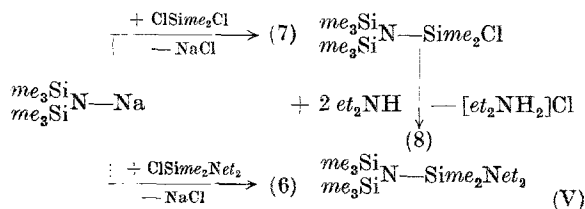
Wir erhofften daher eine Reaktion analog (1) durch Anwendung der Na-metallierten Dialkylamino-amino-dimethylsilane, die in relativ guter Ausbeute aus Natriumamid und Dialkylamino-phenoxy-dimethylsilanen zugänglich waren¹. Das Diäthylaminodimethylsilyl-amin (I) fällt hierbei über Gl. (2) nur mit etwa 20% Ausbeute an; die Hauptreaktion verläuft in Richtung (3) unter Bildung von Diäthylamino-trimethylsilan und Hexamethyleyclotrisilazan:



Setzt man Dimethyldichlorsilan an Stelle von Trimethylchlorsilan ein, so erhält man praktisch nur noch die Spaltungsprodukte über Gl. (5): das Diäthylamino-dimethylsilyl-chlordimethylsilyl-amin tritt lediglich in untergeordneten, rein nicht isolierten Mengen (Gl. 4) auf:



Ebenso schlugen Versuche fehl, Natrium-bis(trimethylsilyl)amid mit Diäthylamino-chlordimethylsilan zum entsprechenden Tris(silyl)amin (V) umzusetzen, das nach Gl. (6) nur in sehr geringer Menge entstand. Offensichtlich ist die Cl-Funktion am Si durch die benachbarte Diäthylamino-gruppe behindert, da die Darstellung des Bis(trimethylsilyl)-diäthylaminodimethylsilyl-amins (V) ohne Schwierigkeiten über die beiden Reaktionsschritte (7) und (8) gelingt.



Zum andern sollten aber auch Hinderungen am Natrium-bis(trimethylsilyl)amid vorgelegen haben, denn mit dem offener gebauten Natrium-

⁵ *me* = Methyl, *et* = Äthyl, *pr* = Propyl, *bu* = Butyl, *py* = Pyridin.

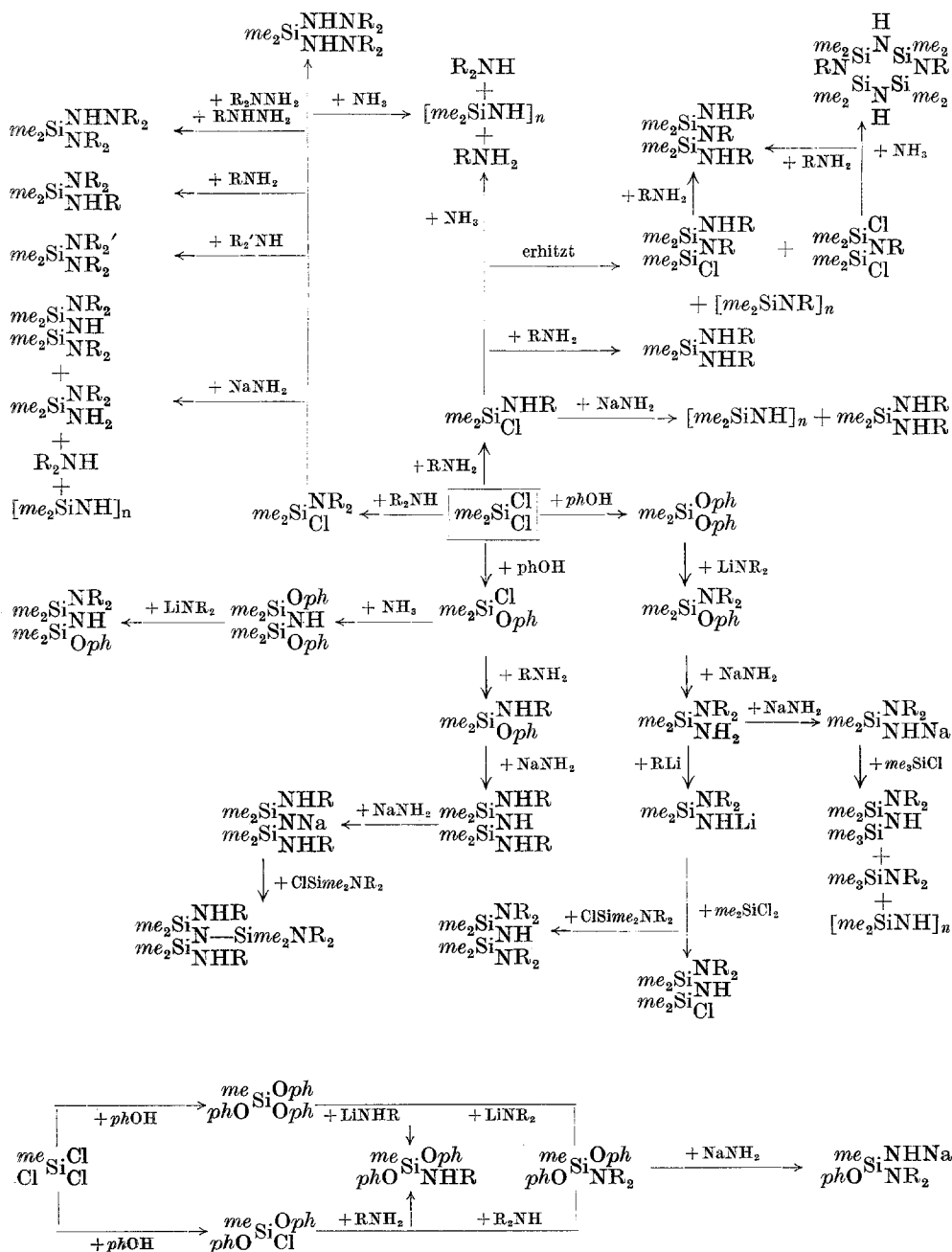
Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen I bis VI

Nr.	Name	Sdp. °C	Torr	n_D^{20}	D_4^{20}	MR_L ber. gef.	MR_E ber. gef.
<i>1,1,3,3,3-Pentamethyldisilazane</i>							
I	1-Diäthylamino-	75—78	12	1,4318			314,15 312,81
II	1-Diisobutylamino-	75—76,5	0,5	1,4393	0,8352	86,20 86,51	396,55 395,22
<i>1,1,3,3,3-Tetramethyldisilazane</i>							
III	1-Dipropylamino-3-chlor-	77—78°	10				
IV	1-Dipropylamino-3-dibutylamino-	120—122	0,1	1,4498	0,8580	113,46 112,64	522,54 521,55
<i>Tris(silyl)amine</i>							
V	Bis(trimethylsilyl)- (diäthylaminodimethylsilyl)-amin	98—100	1	1,4600	0,8838	91,29 90,08	418,02 424,39
VI	Bis(äthylaminodimethylsilyl)- (diäthylaminodimethylsilyl)-amin	100—102	0,5	1,4494	0,8941	106,86 104,70	507,58 505,49

Tabelle 2. Analytische Daten der Verbindungen I bis VI

Nr.	Summenformel	Molgew. ber. gef.	%C ber. gef.	%H ber. gef.	%N ber. gef.	%Si ber. gef.	%Cl ber. gef.
I	$C_9H_{20}N_2Si_2$	218,47	49,47 48,95	12,00 11,67	12,82 12,59	25,72 25,15	
II	$C_{13}H_{34}N_2Si_2$	274,59	56,86 56,70	12,48 12,73	10,20 10,15	20,46 20,13	
III	$C_{10}H_{27}ClN_2Si_2$	226,95	44,99 45,16	10,19 10,33	10,49 10,31	21,05 22,27	13,28 12,88
IV	$C_{18}H_{45}N_3Si_3$	359,74	60,10 60,25	12,61 12,63	11,68 11,59	15,62 15,57	
V	$C_{13}H_{34}N_2Si_3$	290,68	49,60 49,60	11,78 11,62	9,64 9,69	28,99 28,55	
VI	$C_{14}H_{40}N_4Si_3$	348,76	48,20 47,92	11,56 11,30	16,07 16,18	24,17 24,33	

Reaktionswege zur Darstellung (di)alkylaminosubstituierter Silylamine



legungen so sehr übertroffen, daß die Übersichtlichkeit in den einzelnen Teilmitteilungen verlorenzugehen scheint. Es sei an dieser Stelle daher nach Abschluß der Untersuchungsreihe ein schematischer Rückblick über alle durchgeführten Operationen nach ¹ und ⁴ wie auch dieser Mitteilung erlaubt.

Experimenteller Teil

Diäthylaminodimethylsilyl-trimethylsilyl-amin (I) (= 1-Diäthylaminopentamethyldisilazan)

[Vgl. Rk. (2) und (3)]. Zu der auf 0° gekühlten Lösung von 16,8 g (0,1 Mol) Natrium-diäthylaminodimethylsilyl-amid¹ in 300 ml *PÄ* tropfen unter raschem Rühren innerhalb 10 Min. 10,8 g (0,1 Mol) Trimethylchlorsilan. Sofort bilden sich weiße Nebel und allmählich ein gallertiger Niederschlag. Nach 1stdg. Rückflußerhitzen, Filtrieren (gef. 6,2 g NaCl) und fraktionierter Destillation resultieren 7,3 g (0,05 Mol) Diäthylaminotrimethylsilan (Sdp.₁₃ 28–30°, n_D^{20} 1,4117 [Lit. 1,4109]), 3,6 g (0,016 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan (Sdp.₁₃ 66–68°) und schließlich bei 75–78°/12 Torr 4,3 g (0,02 Mol; 20%) I als wasserklare Flüssigkeit.

Diisobutylaminodimethylsilyl-trimethylsilyl-amin (II) (= 1-Diisobutylaminopentamethyldisilazan)

[Vgl. Rk. (10)]. Zu 25,3 g (0,124 Mol) Diisobutylaminodimethylsilylamin^{4e} in 200 ml *PÄ* (40/60°) tropfen unter Rühren innerhalb 15 Min. 53 ml (0,124 Mol) Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan). Unter Erwärmung des Reaktionsgemisches entweicht nach wenigen Min. Butan. Es wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nach Erkalten innerhalb 10 Min. 13,4 g (0,124 Mol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Nach ca. 8stdg. Rückflußerhitzen ist die Umsetzung beendet. Vom fein verteilten, nicht filtrierbaren LiCl wird zuerst das Lösungsmittel, dann fraktioniert das wasserklare, wenig hydrolyseempfindliche Reaktionsprodukt II (21,5 g; 0,078 Mol; 63%) abdestilliert.

Dipropylaminodimethylsilyl-dimethylchlorsilyl-amin (III) (= 1-Dipropylamino-3-chlor-tetramethyldisilazan)

(Vgl. Rk. 11.) Die Reaktionsführung erfolgte analog zu II mit 20 g (0,115 Mol) Dipropylaminodimethylsilylamin^{4e}, 49 ml (0,115 Mol) Butyllithium-Lösung und 16 g (0,12 Mol) Dimethyldichlorsilan in 300 ml Benzol. Nach teilweiser Abfiltrierung des LiCl lieferte die fraktionierte Destillation 5 g (0,025 Mol; 22%) Dipropylaminodimethylchlorsilan^{4a} (Sdp.₁₀ 41–43°, n_D^{20} 1,4376), 8 g (0,035 Mol; 31%) des etwas schleppend siedenden, der Analyse nach aber einheitlichen III, sowie 8 g eines hauptsächlich Polydimethylsilazane enthaltenden Rückstands. III ist etwas hydrolyseempfindlich und neigt zur Selbstzersetzung; es geht schon nach wenigen Stdn. in eine gelbbraun gefärbte, trübe Lösung über.

Dipropylaminodimethylsilyl-dibutylaminodimethylsilyl-amin (IV) (= 1-Dipropylamino-3-dibutylamino-tetramethyldisilazan)

(Vgl. Rk. 12.) Die Reaktionsführung analog II mit 36,6 g (0,21 Mol) Dipropylaminodimethylsilylamin^{4e}, 90 g (0,21 Mol) Butyllithium-Lösung und

46,5 g (0,21 Mol) Dibutylaminodimethylehlorisilan^{4a} führte nach Abtrennen des LiCl und fraktionierter Destillation zu 56,5 g (0,157 Mol; 75%) des als wasserklare Flüssigkeit anfallenden IV.

Bis(trimethylsilyl)-diäthylaminodimethylsilyl-amin (V)

(Vgl. Rk. 7 und 8.) Es wurden 64,5 g (0,5 Mol) Dimethylehlorisilan innerhalb 20 Min. zu 91,68 g (0,5 Mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 500 ml siedendem Benzol zugetropft, wobei sich NaCl abschied, 2 Stdn. gerührt und zum Rückfluß erhitzt, dann 73,1 g (1,0 Mol) Diäthylamin zugegeben. Unter erneuter exothermer Reaktion fiel ein weiterer voluminöser weißer Niederschlag ($[\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{NH}_2\text{Cl}$), der nach weiterem 3stdg. Rühren und Rückflußerhitzen mit dem NaCl abfiltriert werden konnte. Die fraktionierte Destillation des Filtrats ergab 87 g (0,3 Mol; 60%) an V, einer wasserklaren, nur mäßig hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit.

Bis(äthylaminodimethylsilyl)-diäthylaminodimethylsilyl-amin (VI)

(Vgl. Rk. 9.) Zu 9,2 g (0,04 Mol) Natrium-bis(äthylaminodimethylsilyl)amid¹ in 200 ml *P* $\ddot{A}$ werden 7,5 g (0,04 Mol) Diäthylaminodimethylehlorisilan^{4a} zugegeben. Erst längeres Rückflußerhitzen führt zu einer feinen, allmählich immer stärker werdenden Trübung. Nach 12 Stdn. lassen sich 2,89 g Niederschlag (ber. 2,3 g NaCl) abfiltrieren. Aus der fraktionierten Destillation des Filtrats fallen 7,3 g (0,021 Mol; 50%) an VI an, einer wasserklaren, infolge Hydrolyse leicht nach der Äthylaminkomponente riechenden Flüssigkeit.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Jonas, Farbenfabriken Bayer (Leverkusen), für die Bereitstellung von Methylehlorisilanen als Ausgangssubstanzen für unsere Untersuchungen.