

Über die Ammonolyse von Organometallen. XII¹⁾

Die Ammonolyse von Dimethyl-diphenyl- und Dimethyl-dibenzyl-silan

Von W. JANSEN, H. KESSEL und O. SCHMITZ-DUMONT

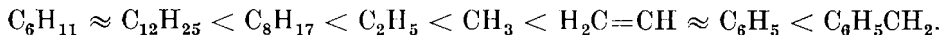
Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Dimethyl-diphenyl- und Dimethyl-dibenzyl-silan reagieren in flüss. NH_3 in Gegenwart von KNH_2 (Molverhältnis 1:0,55) unter Bildung von $\text{H}_2\text{N}-\text{Si}(\text{Me}_2)-\text{NH}-\text{Si}(\text{Me}_2)-\text{NHK}$ (III). Hierbei werden ausschließlich C_6H_5 als C_6H_6 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ als Toluol abgespalten. Wird die Kaliumverbindung III mit der äquivalenten Menge NH_4Cl in flüss. NH_3 umgesetzt, so wird ein Gemisch von Octamethylcyclotetrasilazan und Hexamethylcyclotrisilazan erhalten.

Abstract. Dimethyl-diphenyl- and dimethyl-dibenzyl-silane react in liq. NH_3 in the presence of KNH_2 giving rise to the formation of $\text{H}_2\text{N}-\text{Si}(\text{Me}_2)-\text{NH}-\text{Si}(\text{Me}_2)-\text{NHK}$ (III); exclusively C_6H_5 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ are split off and substituted by NH_2 . Reaction of the potassium compound III with the equivalent amount of NH_4Cl brings about a mixture of octamethylcyclotetrasilazane and hexamethylcyclotrisilazane.

1. Einleitung und Problemstellung

In vorhergehenden Arbeiten konnte gezeigt werden²⁾, daß die Leichtigkeit, mit der die Ammonolyse einer Organoelement-Verbindung in flüss. NH_3 unter der katalytischen Wirkung von KNH_2 erfolgt, wesentlich von dem organischen Radikal R, das mit dem betr. Element M verbunden ist, abhängt. Es ergab sich folgende Reihenfolge für R im Sinne zunehmender Leichtigkeit der Ammonolyse:



¹⁾ XI. Mitteilung: O. SCHMITZ-DUMONT, u. W. JANSEN, Z. anorg. allg. Chem. **375**, 98 (1970).

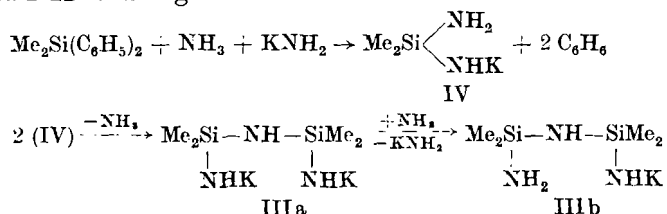
²⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, H.-J. GÖTZE u. H. GÖTZE, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 180 (1969).

Sie stimmt mit der von R. E. DESSY³⁾ aufgestellten Reihe zunehmender Stabilität der Anionen R⁻ und folglich auch mit zunehmender Acidität der entsprechenden Kohlenwasserstoffe RH überein. Unsere Ergebnisse wurden in der Hauptsache an Organozinnverbindungen²⁾ gewonnen. Im folgenden berichten wir über die Ammonolyse zweier Organosiliciumverbindungen. Es kam uns vor allem auf die Überprüfung der Stellung des Benzylradikals in der oben aufgeführten Reihenfolge an. Bei den untersuchten Zinnverbindungen wird der Benzylrest ammonolytisch am leichtesten abgespalten. Würde man eine strenge Parallelität zwischen der Elektronegativität von R oder der Polarität der Bindung R—M und der Leichtigkeit der Ammonolyse vermuten, so sollte für R = C₆H₅CH₂ die Ammonolyse langsamer als für R = C₆H₅ und CH₃ verlaufen. Um dies zu prüfen untersuchten wir die Ammonolyse von Dimethyl-diphenyl- und Dimethyldibenzyl-silan (I bzw. II). Auf diese Weise war es möglich, einen direkten Vergleich der Ammonolysengeschwindigkeit von C₆H₅ und C₆H₅CH₂ in bezug auf die Methylgruppe zu erhalten.

2. Versuchsergebnisse

a) Ammonolyse von Me₂Si(C₆H₅)₂ (I)

Das in flüss. NH₃ sehr schwer lösliche I löst sich in Gegenwart von 0,55 Mol. KNH₂ bei -10°C innerhalb von 2 Stdn. auf. Neben Benzol wurde als Abdampfrückstand ein Reaktionsprodukt erhalten, das aus Benzol umgelöst als farblose grobkrist. Substanz der Formel Me₄Si₂N₃H₄K (III) gewonnen wurde (NMR-Spektrum (Sbst. in C₆D₆) gibt nur das Signal der Methylgruppen; Abwesenheit von C₆H₅). Danach werden nur die Phenylgruppen ammonolytisch abgespalten. Es ist anzunehmen, daß zunächst Diamido-dimethyl-silan bzw. das Monokaliumsalz (IV) entsteht, welches sofort zum Dikaliumsalz (IIIa) des sym. Diamidotetramethyldisilazans unter NH₃-Abspaltung kondensiert. das infolge von Ammonolyse in das Monokaliumsalz IIIb übergeht:



Die gefundene Molekulargröße von III (osmometrisch in C₆H₆) entspricht der Theorie.

³⁾ R. E. DESSY, W. KITCHING, Th. PSARRAS, R. SALINGER, A. CHEN u. Tr. CHIVERS, J. Amer. chem. Soc. 88, 460 (1966).

b) Ammonolyse von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (II)

II reagiert in flüss. NH_3 in Gegenwart von KNH_2 (Mol.-Verhältnis = 1:0,55) analog der Phenylverbindung I. II ist ebenso wie I sehr schwer löslich in reinem flüss. NH_3 . Nach Zusatz von KNH_2 ging der Bodenkörper bei -20°C bereits innerhalb von 1/2 Stunde in Lösung. Außer Toluol entsteht das Kaliumsalz III b.

Schlußfolgerung

Auch hier ergibt sich für die Leichtigkeit der Ammonolyse in flüss. NH_3 in Gegenwart von KNH_2 die Reihenfolge: $\text{CH}_3 \ll \text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$. Der Benzylrest wird merkbar leichter ammonolytisch abgespalten als C_6H_5 . Dieses Ergebnis ist hinsichtlich der Stellung des Benzylrestes von Bedeutung. Wäre für die Geschwindigkeit der Ammonolyse bzw. deren Aktivierungsenergie im wesentlichen die Polarität der Bindung $\text{M}-\text{R}$ oder die Elektronegativität von R maßgebend, so müßte folgende Reihenfolge bestehen $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5$, da nach den eindeutigen Befunden von THIELE (Lage der „charge transfer Banden“ in Abhängigkeit von R in $\text{R}_2\text{Zn} \cdot \text{Dipyridyl}$)⁴⁾ die Elektronegativität von CH_3 sehr viel größer als von $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ist. Es bleibt also bei der Parallelität zwischen Leichtigkeit der Ammonolyse von $\text{M}-\text{R}$ und der Stabilität von R^- bzw. der Acidität von RH .

c) Thermischer Abbau des Kaliumsalzes III b im N_2 -Strom

Erst bei 120°C beginnt eine langsame NH_3 -Abspaltung (s. Abb.1). Bei Steigerung der Temperatur auf 140°C nimmt die Geschwindigkeit der NH_3 -Abspaltung sprunghaft zu, wobei die Substanz schmilzt, Blasen wirft und schließlich glasartig erstarrt. Innerhalb von 30 Min. war der Abbau beendet.

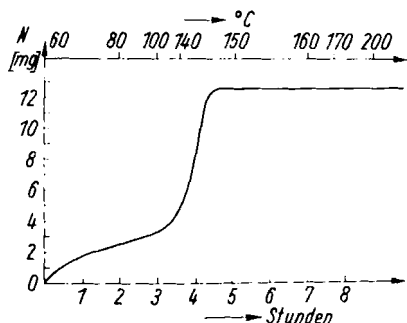
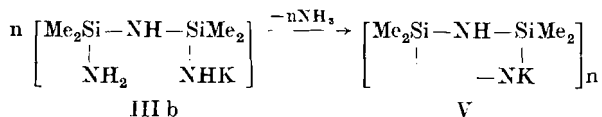


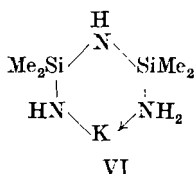
Abb.1. Thermischer Abbau der Kaliumverbindung (III) des Tetramethyldiamidodisilazans. Ordinate: mg N als NH_3 abgespalten

⁴⁾ K.-H. THIELE, H. RAU, U. ERHARDT u. S. WILKE, Z. anorg. allg. Chem. **364**, 270 (1969).

Erhöhung der Temp. auf 160–180°C: keine weitere NH_3 -Abspaltung. Die abgespaltene NH_3 -Menge sowie die Analyse des Abbauproduktes ($\text{Si}:\text{N}:\text{K} = 2:2:1$) zeigt, daß die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:



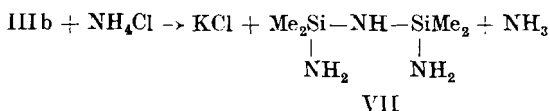
Im Gegensatz zu III ist V röntgenamorph und in Benzol unlöslich. Es ist anzunehmen, daß V ein hochmolekulares Kondensationsprodukt von III b ist. Die relativ große Temperaturbeständigkeit von III b ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß eine direkte Wechselwirkung zwischen dem K^+ der NHK-Gruppe und der endständigen NH_2 -Gruppe besteht:



Wird das Kalium durch H ersetzt, so erfolgt sofort eine Kondensation unter NH_3 -Abspaltung zu Cyclosilazanen (s. unter d)).

d) Umsatz des Kaliumsalzes III b mit NH_4Cl

Um die dem Kaliumsalz III b zugrunde liegende Ammonosäure VII zu erhalten, wurde III b in flüss. NH_3 mit der äquivalenten Menge NH_4Cl umgesetzt:



Vom ausgefallenen KCl abfiltriert und NH_3 abgedampft: Farbloses Öl, bei 3 Torr destilliert (120–180°C), erstarrte es teilweise (lange farblose Nadeln). Das geschmolzene Destillat gab ein Gaschromatogramm, das die ausschließliche Anwesenheit von Octamethylcyclotetrasilazan (VIII) und Hexamethylcyclotrisilazan (IX) zeigte (Abb. 2c; vgl. mit den Gaschromatogrammen a und b der reinen Stoffe IX und VIII). Um die Möglichkeit eines Crackprozesses während der Destillation auszuschließen, wurde das Reaktionsprodukt vor der Destillation in benzolischer Lösung gaschromatographisch untersucht. Es wurde das gleiche Chromatogramm wie nach der Destillation erhalten. Die Bildung des Octamethylcyclotetrasilaza-

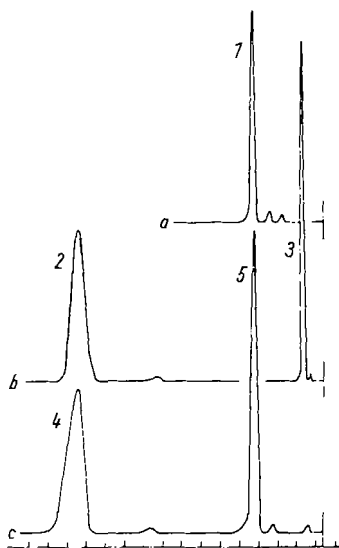
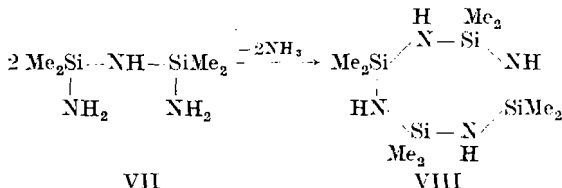
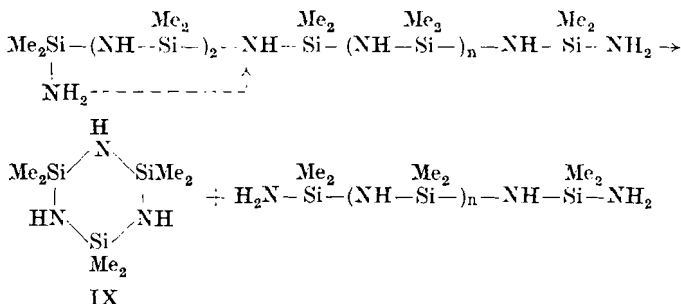


Abb. 2. Gaschromatogramm a) von Hexamethylcyclotrisilazan (1), b) von Octamethylcyclotetrasilazan (2) in Benzol (3), c) des aus dem Kaliumsalz III durch Umsatz mit NH_4Cl erhaltenen Reaktionsproduktes

zans VIII läßt sich als Folge einer Kondensation von VII ohne weiteres verstehen:



Das Cyclotrisilazan IX kann sich nicht durch direkte Kondensation aus VII bilden. Es entstehen sicher auch höhermolekulare lineare Kondensationsprodukte (20% nicht destillierbarer Rückstand!), die bei genügender Länge eine Spaltung unter Bildung cyclischer Tri- und Tetrasilazane erleiden:



Auffallend ist nur die niedrige Temperatur (maximal 20°C), bei der diese intramolekulare Reaktion erfolgt.

3. Experimentelle Angaben

a) Darstellung von Dimethyl-diphenyl-silan aus Diphenyldichlorsilan und MeMgJ nach der Vorschrift von KIPPING⁶⁾. Farbl. Öl, Sdp. (45 Torr) = 173°C, $n_{D20} = 1,563$ (Lit. 1,5639).

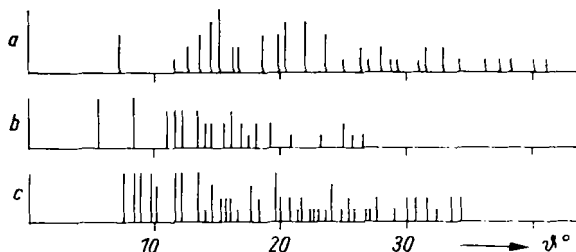
b) Darstellung von Dimethyl-dibenzyl-silan. Äther. Lsg. von $C_6H_5CH_2MgCl$ (24 g Mg, 127,5 g Benzylchlorid, 300 ml Äther) + 165 g Dimethyldichlorsilan in 150 ml Äther (N_2 -Atmosphäre!). Reaktionsgemisch 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Wie üblich weiter verfahren. Äther im Vakuum abgedampft und zur vollständigen Entfernung des Äthers 2 Stdn. Luft übergeleitet. Danach zweimal aus Äthanol umgelöst. 48 g (40% d. Th.) derbe, säulenförmige, opt. anisotrope farbl. Krist. Schmp. 59,5°C. Debyeogramm Abb. 3c.

Abb. 3. Debyeogramme,

a) KNH_2 ,

b) $(CH_3)_4Si_2N_3H_4K$ (III),

c) $(CH_3)_2Si(CH_2C_6H_5)_2$
(Cu-K α -Strahlung)



$Me_2Si(CH_2C_6H_5)_2$ gef. Si 12,0 (ber. 11,7); C 79,7 (80,0); H 8,46 (8,3); Mol.-Gew. in Benzol osmometr. 243 (ber. 240,1).

L. lösl. in $CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6 , CH_3CN , NMe_3 , Dioxan, s. lösl. in CH_3OH , C_2H_5OH , Acetanh., Dimethylsulfoxid, n. lösl. in flüss. NH_3 , H_2O .

Ammonolyse

Methodisches s. ⁵⁾.

a) Ammonolyse von Dimethyl-diphenyl-silan. KNH_2 aus 0,436 g K, 4,33 g Dimethyl-diphenyl-silan. Flüss. NH_3 auf das Silan kondensiert: 2 flüss. Phasen. Bei $-78^\circ C$ die KNH_2 -Lösung zugegeben und stark geschüttelt: Gelbfärbung des fl. NH_3 , später Rotfärbung. Bei $-78^\circ C$ verschwindet die flüss. Silanphase nicht. Bei $-10^\circ C$ löst sie sich langsam auf. Nach 5 Tagen ($-10^\circ C$) NH_3 abgedampft, Rückstand: Benzol und brauner Bodenkörper. Mit Benzol ($40^\circ C$) in der Reaktionsapparatur extrahiert. Bei $+6^\circ C$ farblose Krist. 2mal aus Benzol umgelöst.

$(CH_3)_4Si_2N_3H_4K$ gef. N 20,3 (ber. 20,85); Si 28,3 (27,9); K 19,5 (19,45); C 23,6 (23,87); H 8,15 (7,96). Mol.-Gew. in Benzol osmometr. gef. 224, ber. 201,3. Debyeogramm: Abb. 3b.

b) Ammonolyse von Dimethyl-dibenzyl-silan. Ausführung wie bei a) KNH_2 aus 0,323 g K, 2,31 g Subst. (Mol.-Verhältnis. = 0,55:1). Bei $-78^\circ C$ nur Gelbfärbung des flüss. NH_3 , sonst keine sichtbare Reaktion. Bei $-20^\circ C$ vollständige Auflösung des Bodenkörpers innerhalb von 30 Min. 3 Tage bei $-10^\circ C$ aufbewahrt. Abdampfrückstand: Toluol und hellbrauner Bodenkörper. Nach dem Abdampfen des NH_3 und des Toluols im Vakuum aus Benzol umkrist.: Gleiches Ergebnis wie bei Vers. a).

⁵⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, G. MÜLLER u. W. SCHAAL, Z. anorg. allg. Chem. **332**, 266 (1964).

⁶⁾ F. S. KIPPING, J. chem. Soc. [London] **1927**, 104, 107.

c) Reaktion von Dimethyl-dibenzyl-silan mit KNH_2 im Mol-Verhältnis 1:1. Hierbei wurde ein in Benzol unlösliches und röntgenamorphes Reaktionsprodukt erhalten, aus dem durch Extraktion mit Benzol nur minimale Mengen des Kaliumsalzes III gewonnen werden konnten.

Gaschromatographie, verwendeter Apparat: PYE Serie 104, Säule = SE 30 (100 cm), Trägergas: N_2 (40 ml/min), Temp. 150°C, Papiervorschub: 2 cm/min.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Bonn, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1971.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. W. JANSEN

BRD-239 Flensburg, Chem. Seminar der Pädagog. Hochschule,
Mürwiker Straße 77

HANS KESSEL und Prof. Dr. O. SCHMITZ-DUMONT

Anorg. Chem. Inst. d. Univ.

BRD-53 Bonn, Meckenheimer Allee 168