

Mono- und Bis-[(di)alkylamino-dimethylsilyl]-amine
(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
55. Mitt.¹⁾)

Von

U. Wannagat und G. Schreiner²

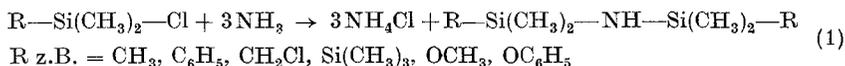
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 2. September 1965)

Dialkylamino-dimethyl-chlorsilane setzen sich mit NaNH_2 vorwiegend zu Dialkylamino-dimethylsilyl-aminen, daneben zu freiem Dialkylamin und Cyclo- wie Polysilazanen um. Aus der Reaktion der Alkylamino-dimethyl-chlorsilane mit NaNH_2 ließen sich nur die Bis-[alkylamino]-dimethylsilane isolieren. Dialkylamino-dimethylsilylamine bilden sich auch bei der Umsetzung von Dialkylamino-phenoxy-dimethylsilanen mit NaNH_2 . Die analoge Umsetzung der Alkylamino-phenoxy-dimethylsilane führt dagegen zu 1,3-Bis-[alkylamino]-tetramethyldisilazanen.

Dialkylaminodimethylchlorosilanes react with sodium amide mainly to dialkylamino-dimethylsilyl-amines, besides to the free dialkylamine and cyclo- and polysilazanes. Bis(alkylamino)-dimethylsilanes can be isolated from the reaction of alkylamino-dimethylchlorosilanes with NaNH_2 . Dialkylaminodimethylsilanes are formed likewise in the reaction of alkylaminophenoxydimethylsilanes with NaNH_2 . The analogous reaction of alkylaminophenoxydimethylsilanes leads on the other hand to 1,3-bis(alkylamino)-tetramethyldisilazanes.

Chlorsilane, die zwei Methylgruppen am Si-Atom tragen, reagieren mit Ammoniak praktisch ausschließlich zu Disilazanen, nicht zu den Aminen³:

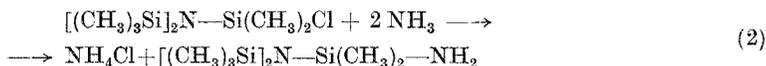


¹ 54. Mitt.: G. Schreiner, J. Pohl und U. Wannagat, Mh. Chem. **96**, 1909 (1965).

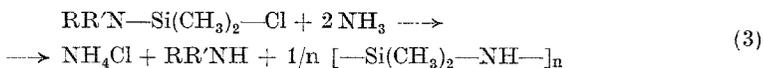
² Mit Auszügen aus der Dissertation G. Schreiner, Techn. Hochsch. Graz, 1964.

³ U. Wannagat, Adv. Inorg. and Radiochemistry **6**, 225 (1964).

Nur im Falle von Aminosubstituenten können bisweilen die Amino-derivate gefaßt werden⁴:

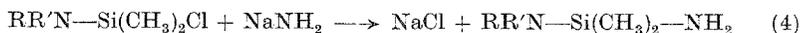


Wir waren deshalb erstaunt, die Ammonolyse der Amino-dimethyl-chlorsilane in ganz anderer Richtung verlaufen zu sehen⁵:

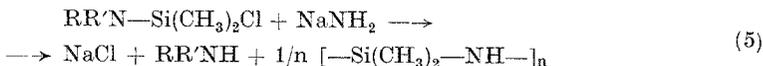


Da Polykondensationen an SiN-Verbindungen, die gleichsam unter Umaminierung ablaufen, durch Ammoniumhalogenide besonders begünstigt werden, hofften wir, durch Aminosubstituierung über NaNH_2 -Suspensionen doch noch zum Ziele zu gelangen, vor allem, nachdem uns die lange Zeit vergeblich gesuchte Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit NaNH_2 durch einen Zufall in der Wahl der Startbedingungen geglückt war⁶.

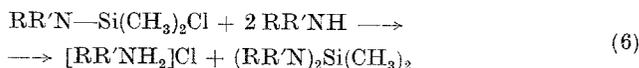
In der Tat setzten sich auch die Amino-chlorsilane mit NaNH_2 gut um. Neben der erwünschten Reaktion



fand hier (bis auf II) keine weitere Kondensation zum Disilazan wie nach Gleichung (1), sondern die Abspaltung von $\text{R}'\text{RNH}$ sowie Cyclo- und Polysilazanbildung statt:



Diese Reaktion (5) trat bei primären Aminogruppen ($\text{R}' = \text{H}$) ganz in den Vordergrund, war bei sekundären mit kleinem R (z. B. = C_2H_5) immer noch vorherrschend, mit sperrigeren R-Gruppen jedoch weitgehend zugunsten Gleichung (4) verschoben. So entstehende primäre Amine — und auch Diäthylamin — reagierten sofort mit dem eingesetzten Amino-chlorsilan unter Bildung von Bis-[(di)alkylamino]-dimethylsilanen weiter:



Nur sperrige Dialkylamine traten als solche unverändert aus dem Reaktionsgeschehen heraus.

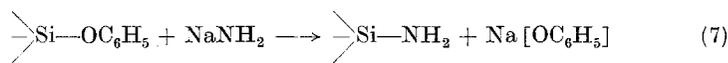
⁴ U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. anorg. allgem. Chem. **308**, 337 (1961).

⁵ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1889 (1965).

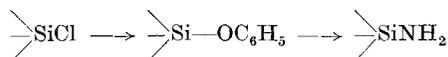
⁶ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **95**, 46 (1964).

Neben dem Dipropylamino-dimethylsilyl-amin II konnte — vermutlich aus dessen Kondensation — in wesentlich geringerer Menge entstandenes 1,3-Dipropylamino-tetramethylsilazan XIII in den Reaktionsprodukten aufgefunden werden.

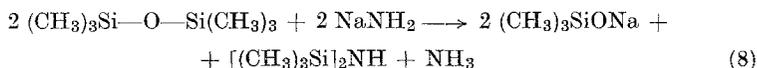
Ein weiterer Weg zu den bisher praktisch unbekanntem Dialkylamino-dimethylsilyl-aminen stand uns in der Umsetzung von Phenoxy-silanen mit NaNH_2 offen. Diese allgemeine Umsetzung



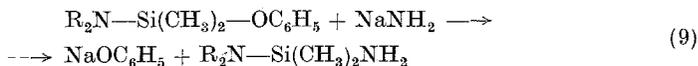
über die wir in allgemeinerem Zusammenhang^{1, 7} bereits berichtet hatten, verläuft — zumindestens beim Reaktionsstart — leichter als der Cl/NH_2 -Austausch an Si-Atomen mit NaNH_2 , erfordert aber einen ganzen Reaktionsschritt mehr:



Reaktion (7) stellt eine Umkehr des sonst ausschließlich in Richtung $\text{SiN} \rightarrow \text{SiO}$ verlaufenden Reaktionsgefälles dar. Dieser Weg wurde erstmalig von *Hyde* und Mitarbeitern⁸ beschrritten, allerdings ausschließlich der Gewinnung des Natriumtrimethylsilanolats wegen:

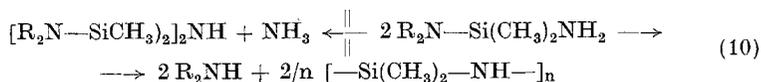


Dialkylamino-phenoxy-dimethylsilane setzten sich mit NaNH_2 in mittleren Ausbeuten zu Dialkylamino-dimethylsilyl-aminen um:



Es gelang hierbei auch, das über $\text{R}_2\text{N-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ und NaNH_2 nicht gefaßte Diäthylaminoderivat I zu erhalten. Die erwünschte Reaktion wurde jedoch durch teilweise Metallierung der Aminogruppe beeinträchtigt.

Versuche, durch Erhitzen der Dialkylamino-dimethylsilyl-amine zu den entsprechenden Disilazanen zu gelangen, schlugen fehl; die Cyclo- und Polysilazanbildung hatte hierbei den Vorrang:



⁷ U. Wannagat, P. Geymayer und G. Schreiner, *Angew. Chem.* **76**, 99 (1964).

⁸ J. F. Hyde, O. K. Johannson, W. H. Daudt, R. F. Fleming, H. B. Landenlager und M. P. Roche, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5615 (1953).

Tabelle I. Physikalische Meßwerte der dargestellten Mono- und Bis-[(di)alkylamino-dimethylsilyl]-amine

Lfd. Nr.	R	R'	C ^o	Sdp.	Torr	n_D^{20}	D_4^{20}	M_R , ber.	M_R , gef.	M_R , gef.
<i>Di</i> alkylamino-dimethylsilyl-amine, R ₂ N-Si(CH ₃) ₂ -NH ₂										
I	C ₂ H ₅		38—40	12—13		1,4228	0,8186	45,51	45,49	210,18
II	C ₃ H ₇		66—68	11		1,4310	0,8236	54,64	54,80	251,38
III	<i>i</i> -C ₃ H ₇		46—48	11		1,4319	0,8311	54,76	54,40	252,10
IV	C ₄ H ₉		56	1,5		1,4364	0,8199	64,08	64,66	291,58
V	<i>i</i> -C ₄ H ₉		nur im Gemisch mit 10% Hexamethylcyclotrisilazan erhalten							
<i>Bis</i> -(alkylamino)-dimethylsilyl-amine, (RNH) ₂ Si(CH ₃) ₂										
VI	<i>i</i> -C ₃ H ₇		47—48	11		1,4158	0,7983	54,76	54,71	252,10
VII*	C ₄ H ₉		86—88	11		1,4314	0,8259	64,08	63,44	291,58
<i>1,3-Bis</i> -(di)alkylamino]-tetramethyl-disilazane, [(RR'N)Si(CH ₃) ₂] ₂ NH										
VIII	CH ₃	H	70	12		1,4352	0,8833	57,27	56,66	277,88
IX	C ₂ H ₅	H	46—48	1		1,4330	0,8534	66,80	66,82	319,08
X	C ₃ H ₇	H	74—75	1		1,4372	0,8554	76,09	75,85	360,28
XI	C ₄ H ₉	H	91—92	2		1,4401	0,8587	85,38	84,59	401,48
XII	C ₆ H ₁₁	H	119	1		1,4769	0,9321	99,30	99,93	486,68
XIII**	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	135—140	0,5		1,4489	0,8659	103,90	102,74	481,18

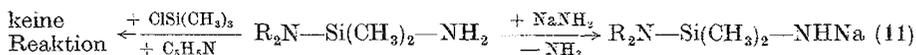
* Nach W. Fink, Helv. chim. acta 47, 498 (1964): Sdp., 86—88°, n_D^{20} 1,4299; nach K. Röhmann und M. Mansfeld, J. prakt. Chem. [4] 24, 226 (1964):Sdp., 92—93°, n_D^{20} 1,4311, D_4^{20} 0,818

** Den Analysen nach nicht ganz rein

Tabelle 2. IR-Spektren einiger Mono- und Bis-[(di)alkylamino-dimethylsilyl]-amine und ihre Zuordnung

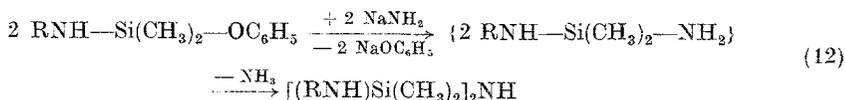
	$R_2N-Si(CH_3)_2-NH_2$			$[(RNH)Si(CH_3)_2]_2NH$		
	C_3H_5	C_3H_7	$i-C_4H_9$	C_3H_5	C_3H_7	C_4H_9
$\nu_{as} NH_2$	3479 m	3473 m	3481 m	3415 s	3405 m	3410 s
$\nu (Si)NH(C)$						
$\nu_s NH_2$	3402 m	3400 m	3405 m	3379 s	3378 m	3375 s
$\nu (Si)NH(Si)$						
$\nu_{as} CH(Si)$	2962 st	2955 st	2960 sst	2959 st	2958 st	2953 st
$\nu_s CH(Si)$	2933 m	2928 m	2925 st	2928 m	2930 st	2926 st
			2900 m			
$\nu_{as} CH(N)$			2872 st	2898 m	2875 m	2869 m
$\nu_s CH(N)$	2865 m	2868 m	2859 st	2863 m	2854 m	2853 m
δNH_2	1542 m	1541 m	1548 m			
$\delta_{as} CH_3$	1466 m	1451 st	1469 st	1445 s	1445 m	1459 m
			1397 m			
	1379 st	1382 st	1378 m	1385 m	1395 st	1401 st
	1348 m		1329 m			
	1294 m					
$\delta_s CH_3(Si)$	1255 st	1256 st	1261 sst	1255 st	1254 st	1255 st
δNH				1180 m	1178 st	1179 st
νNC	1030 st	1040 st	1040 sst	1068 m	1072 m	1064 st
$\nu_{as} SiNSi$				931 st	929 st	930 st
	814 m	816 st	823 st	841 m	843 st	842 st
γNH			715 s	789 m	789 st	790 st
νSiC	679 m	683 m	680 m	713 ss	725 s	725 s
		670 m		675 s	673 m	679 s
						676 m

Erstaunlicherweise setzte sich diese Verbindungsklasse auch nicht mit Trimethylchlorsilan um, selbst nicht in Gegenwart eines Protonenfängers wie Pyridin:



Die Ausgangsstoffe konnten selbst nach längerem Rückflußerhitzen zurückgewonnen werden. Erst die Metallierung der NH_2 -Gruppe und die anschließende Umsetzung mit Chlorsilan ebnete den Weg zu den 1-Di-alkylamino-disilazanen. Hierüber wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

Bei der Umsetzung der Alkylamino-phenoxy-dimethylsilane mit NaNH_2 konnte hingegen wiederum nicht das freie Amin aufgefunden werden; die Reaktion führte direkt zu den Disilazanen:



Auch hier kann überschüssiges NaNH_2 durch Metallierung störend wirken.

In den so aufgefundenen 1,3-Bis-[alkylamino]-tetramethyldisilazanen liegen wertvolle fünfgliedrige Bausteine für die Synthese anorganischer Ringverbindungen mit Si und N als Ringgliedern vor. Entsprechende 2-alkylsubstituierte Verbindungen waren uns bereits über die Selbstkondensation der Amino-chlorsilane⁹ in die Hände gelangt.

Die physikal. Meßwerte der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 niedergelegt. Einige IR-Spektren und ihre versuchte Zuordnung finden sich in Tab. 2. Die Aminosilylamine zeigen die charakteristischen Banden von Schwingungen der NH_2 -Gruppe: $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$ bei 3479 ± 6 , $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ bei 3403 ± 3 und δNH_2 bei $1544 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$. γ , ρ und τNH_2 haben wir nicht identifizieren können.

Experimenteller Teil

Reaktion der Dialkylamino-dimethyl-chlorsilane mit NaNH_2

0,4 Mol $\text{R}_2\text{N—Si(CH}_3)_2\text{Cl}$ tropfen langsam zu 0,4 Mol einer 50proz. benzol. NaNH_2 -Suspension, während ein Rührer bis zum Anspringen der Reaktion, bemerkbar durch beginnendes Sieden des Benzols, durchmischt. Nun werden 150 ml Petroläther (PÄ, 40/60°) zugegossen und rasch stoßweise das $\text{R}_2\text{N—Si(CH}_3)_2\text{Cl}$ zulaufen gelassen, das jedesmal zu einem kräftigen Aufschäumen führt. Nach Zugabe weiterer 100 ml PÄ setzt sich während des Abkühlens innerhalb 50 Min. ein immer dichter werdender Niederschlag ab, der unter

⁹ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1895 (1965).

Tabelle 3. Versuchsdaten zur Darstellung der Mono- und Bis-[(di)alkylamino-dimethylsilyl]-amine

eingesetzt				erhalten							
g*	NaNH ₂	R	g	Mol	Mol	NaCl	%	Lfd. Nr.	g	Mol	%
25,6	0,328	i-C ₄ H ₉	R ₂ N-Si(CH ₃) ₂ Cl	0,33	0,36	100	100	V	R ₂ N-Si(CH ₃) ₂ -NH ₂	0,135	41*2
32,8	0,42	C ₄ H ₉	93,4	0,42	0,45	100	100	IV	53,6	0,265	63**
12,5	0,159	i-C ₃ H ₇	30,9	0,16	0,16	100	100	III	18,9	0,11	68
32,8	0,42	C ₃ H ₇	81,0	0,42	0,42	100	100	II	43,5	0,25	60*4
46	0,59	C ₂ H ₅	99	0,60	0,65	100	100	I	nicht rein		
26,8	0,345	C ₃ H ₇	RNHSi(CH ₃) ₂ Cl	0,343	0,35	100	100	VI	(RNH) ₂ Si(CH ₃) ₂	0,086	25
26,4	0,34	C ₄ H ₉	52	0,34	0,38	100	100	VII	15	0,097	28
			56,5						19,6		
15,6	0,20	C ₂ H ₅	R ₂ N-Si(CH ₃) ₂ -OC ₆ H ₅	0,215	0,17	85	85	I	R ₂ N-Si(CH ₃) ₂ -NH ₂	0,086	43
18,7	0,24	C ₃ H ₇	48	0,24	0,21	87	87	II	22,6	0,126	53
			60						12,2		
25,6	0,328	C ₃ H ₅	RNH-Si(CH ₃) ₂ -OC ₆ H ₅	0,328	0,324	99	99	IX	((RNH)Si(CH ₃) ₂) ₂ NH	0,100	61
19,5	0,25	C ₃ H ₇	64	0,24	0,233	98	98	X	22	0,077	64
34	0,435	C ₄ H ₉	50	0,448	0,45	100	100	XI	19,1	0,141	65
38,2	0,486	C ₆ H ₁₁	100	0,486	0,432	88	88	XII	38,8	0,146	60
			121						48,2		

* 1. Bezieht sich auf 50proz. benzol. Suspension. ** 3. Daneben 11,7 g (28%) R₂NH und 3,1 g (5%) [-Si(CH₃)₂-NH-]₂.
 ** 2. Daneben 11 g (20%) R₂NH und 6,5 g (7%) [-Si(CH₃)₂-NH-]₂. ** 4. Daneben 6 g R₂NH und 8 g (13%) [-Si(CH₃)₂-NH-]₂.

N₂ filtriert und 3mal mit je 30 ml PÄ gewaschen wird. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels fallen durch fraktionierte Vakuumdestillation die in Tab. 3 angegebenen Mengen der verschiedenen Reaktionsprodukte an.

Bei der Umsetzung des Diäthylamino-dimethyl-chlor-silans gelang eine Trennung der Reaktionsprodukte infolge zu nahe bei einander liegender Siedepunkte nicht. Den IR-Spektren, Eigenschaften und Analysen nach lag ein 7:3-Gemisch von Hexamethylecylotrisilazan und Bis-[diäthylamino]-dimethylsilan vor (gefunden %C 40,7, %H 10,6, %N 17,4, %S 29,3; berechnet [—(CH₃)₂Si—NH—]₃ %C 32,86, %H 9,66, %N 19,22, %Si 38,33, [(C₂H₅)₂N]₂Si(CH₃)₂ %C 59,34, %H 12,95, %N 13,85, %Si 13,87).

Im Rückstand der Destillation von II (ca. 10 g) fand sich das Disilazan XIII.

Bei der Darstellung von V sprang die Reaktion erst nach Erwärmen auf 50° an. Das resultierende V konnte auch durch mehrfache Destillation nicht vollständig von dem fast gleich schweren Hexamethylecylotrisilazan befreit werden. Das bei 72—77° und 11 Torr siedende Gemisch zeigte durch die Analyse (gefunden %C 56,5, %H 12,6 %N 14,2, %Si 16,5; berechnet für V %C 59,34, %H 12,95, %N 13,85, %Si 13,87) die Verunreinigung mit etwa 10% Hexamethylecylotrisilazan (Sdp. 68° bei 12 Torr) an.

Die Reaktion der Alkylamino-dimethyl-chlorsilane mit NaNH₂

wurde analog durchgeführt; sie springt verhältnismäßig rasch an. Neben den Bis-[alkylamino]-dimethylsilanen VI und VII finden sich größere Men-

Tabelle 4. Analysenwerte der Mono- und Bis-[(di)alkylamino-dimethylsilyl]-amine

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew.		%C		%H		%N		%Si	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	C ₆ H ₁₈ N ₂ Si	146,3	141	49,26	49,69	12,41	12,44	19,15	18,98	19,20	18,71
II	C ₈ H ₂₂ N ₂ Si	174,4	171	55,10	55,26	12,72	12,67	16,07	15,73	16,11	16,38
III	C ₈ H ₂₂ N ₃ Si	174,4	178	55,10	55,02	12,72	12,72	16,07	16,15	16,11	15,78
IV	C ₁₀ H ₂₆ N ₂ Si	202,4	206	59,34	59,35	12,95	12,88	13,85	13,75	13,87	13,69
VI	C ₈ H ₂₂ N ₃ Si	174,4	180	55,10	55,49	12,72	12,55	16,07	15,99	16,11	16,28
VII	C ₁₀ H ₂₆ N ₂ Si	202,4	202	59,34	59,69	12,95	12,81	13,84	13,98	13,87	13,94
VIII	C ₆ H ₂₁ N ₃ Si ₂	191,4	193	37,65	37,74	11,06	11,31	21,96	21,87	29,35	28,90
IX	C ₈ H ₂₅ N ₃ Si ₂	219,5	225	43,77	43,99	11,48	11,24	19,15	18,89	25,60	25,40
X	C ₁₀ H ₂₉ N ₃ Si ₂	247,5	251	48,52	48,62	11,81	11,95	16,98	16,95	22,70	22,97
XI	C ₁₂ H ₃₃ N ₃ Si ₂	275,6	290	52,30	52,45	12,07	12,02	15,25	14,94	20,39	20,26
XII	C ₁₆ H ₃₇ N ₃ Si ₂	327,7	324	58,66	58,45	11,39	11,47	12,80	13,08	17,15	17,45
XIII	C ₁₆ H ₄₁ N ₃ Si ₂	331,7		57,93	56,17	12,46	12,30	12,67	12,38	16,94	17,38

gen an Polysilazanen mit weithingezogenem Siedebereich. Einzelheiten: Tab. 3.

Umsetzung der Dialkylamino-phenoxy-dimethylsilane mit NaNH_2

Zu 0,2 Mol einer 50proz. NaNH_2 -Suspension tropfen unter Rühren 0,2 Mol Dialkylamino-phenoxy-dimethylsilan, in 200 ml Benzol gelöst. Nach Erwärmen auf 40—45° setzt eine exotherme Reaktion ein, es entwickelt sich NH_3 und ein immer dichter werdender Niederschlag von Natriumphenolat setzt sich ab. Nach 14stdg. Rückflußerhitzen wird der Niederschlag filtriert, das Benzol abdestilliert und die verbleibende Flüssigkeit fraktioniert. Es hinterbleiben dabei gelbliche bis braune feste Rückstände (7—10 g), die sich mit Methanol stürmisch zersetzen und offensichtlich Na-metallierte Dialkylaminodimethylsilyl-amine, durch Einwirkung des anfangs im Überschuß vorhandenen NaNH_2 auf bereits gebildetes freies Amin entstanden (NH_3 -Entwicklung!), darstellen. Einzelheiten Tab. 3.

Umsetzung der Alkylamino-phenoxy-dimethylsilane mit Natriumamid

0,3 Mol Alkylamino-phenoxy-dimethylsilan werden in einem Schuß unter Rühren zu 0,3 Mol einer mit 250 ml PÄ verd. 50proz. benzol. NaNH_2 -Suspension gegeben. Die Reaktion springt sofort an; es bildet sich unter NH_3 -Entwicklung ein weißer Niederschlag. Nach 12stdg. Rückflußerhitzen wird der Niederschlag abfiltriert, die Lösung wie oben aufgearbeit. Einzelheiten s. Tab. 3, Analysenwerte Tab. 4, physikal. Eigenschaften der Reaktionsprodukte Tab. 1.