

Einige neue Silylamine, Disilazane und Cyclosiloxazane (Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 47. Mitt.¹⁾)

Von

Ulrich Wannagat*, Peter Geymayer und Erich Bogusch

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 26. Januar 1965)

Durch Umsetzung von Organyl-organyloxy-chlorsilanen mit NH_3 und mit Methylamin nach den Gl. (1) und (2) wurden einige neue Silylamine und Disilazane, durch Reaktion der Tetra- und Pentamethyldichlordisilazane mit Methanol, Glykol und Phenol nach den Gl. (4), (5) und (6) einige bisher unbekannte Disilazane und Cyclosiloxazane dargestellt. Ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 1 niedergelegt. Durch IR-Spektroskopie der Disilazane in CCl_4 und in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel erhält man Einblicke in die relative Acidität der NH -Gruppe.

The interaction of organyl-organyloxy-chlorosilanes with ammonia and with methylamine [according reaction (1) and (2)] results in some new silylamines and disilazanes. Tetra- and pentamethyldichlorodisilazanes react with methanol, glycol and phenol (according 4, 5 and 6) yielding some previously unknown disilazanes and cyclosiloxazanes. Their properties are to be seen in table 1. IR-spectroscopicity of disilazanes in CCl_4 and in tetrahydrofurane as solvents admits insights into the relative acidity of the NH -group.

In Fortführung unserer Untersuchungen über Si—N-Verbindungen, in denen Substituenten durch O-Atome an das Si-Atom geknüpft sind²⁻⁶,

* Frau Prof. Erika Cremer, Innsbruck, zum Geburtstag gewidmet.

¹ 46. Mitt.: H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, J. organomet. Chem. (im Druck).

² H. Bürger und U. Wannagat, Z. anorg. allgem. Chem. **319**, 244 (1963).

³ U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. **75**, 95 (1963).

⁴ U. Wannagat, H. Bürger, P. Geymayer und G. Torper, Mh. Chem. **95**, 39 (1964).

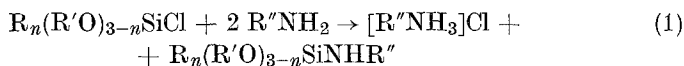
⁵ U. Wannagat, K. Behmel, H. Wolf und H. Bürger, Z. anorg. allgem. Chem. **333**, 62 (1964).

⁶ U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, Mh. Chem. **95**, 801 (1964).

berichten wir nachfolgend über die Darstellung einiger neuer Organyloxysilylamine, -disilazane und Cyclosiloxazane.

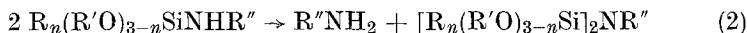
1. Darstellung und Eigenschaften

Die Triorganyloxy- und Organyl-organyloxy-silylamine II bis VI (siehe Tab. 1) bildeten sich leicht aus den entsprechenden Chlorsilanen durch Einleiten von Ammoniak oder von Methylamin in deren Lösungen in Benzol oder Petroläther. Sie konnten nach Abfiltrieren des Ammoniumchlorids und nachfolgende fraktionierte Destillation in der Regel ohne Schwierigkeit rein isoliert werden:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2\text{CH}$, cyclo- C_6H_{11} , C_6H_5 ; $\text{R}'' = \text{H}, \text{CH}_3$; $n = 0, 1, 2$.

Die Ausbeuten erreichten teilweise über 80%, waren jedoch in anderen Fällen unbefriedigend. Die Darstellung der Silylamine gelingt umso besser, je größer und sperriger die R' -Gruppen gewählt werden (wie z. B. in II), andernfalls ist mit einer Kondensation zum Disilazan zu rechnen:



Diese Kondensation zum Disilazan erfolgte stets sehr rasch, wenn vom System $(\text{R}'\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ ausgegangen wurde. Das primär gebildete Silylamin ließ sich hierbei nie abfangen. Auch Verbindungen der Stoffklasse $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ kondensierten bei der Umsetzung mit NH_3 den bisherigen Beobachtungen verschiedener Arbeitskreise nach stets zu den Disilazanen. Methylamino-dimethyl-organyloxysilane wie VI scheinen beständiger zu sein. Versuche, hieraus das Disilazan XII durch Kondensation in Gegenwart katalytischer Mengen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ darzustellen, führten nicht zum Ziel, da offensichtlich die Dismutierung nach $2 \text{VI} \rightarrow \text{me}_2\text{Si}(\text{Oph})_2 + \text{me}_2\text{Si}(\text{NHme})_2$ bevorzugt abläuft.

Während $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ mit NH_3 praktisch ausschließlich $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$ ergibt⁷, führte die Ammonolyse des $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCl}$ bisher nur zum $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}]_2\text{NH}^2$. Bei einer Wiederholung dieses Versuches mit größeren Mengen gelang es nunmehr jedoch, auch das $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiNH}_2$ (I) in den Reaktionsprodukten aufzufinden und abzutrennen. Das Methyldiäthoxysilylamin (III) ist noch unbeständiger und nur unter Tiefkühlung einige Zeit haltbar; es beginnt bereits bei Raumtemperatur NH_3 abzuspalten.

Neben der „Eintopfsynthese“ von Alkyl-alkoxydisilazanen² aus $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$, ROH und NH_3 , nach der die Verbindung (X) der Tab. 1 dargestellt wurde, hatten wir als weiteren Syntheseweg zu dieser Verbin-

⁷ K. A. Andrianow, S. A. Golubzow und J. A. Ssemenowa, Izv. Akad. Nauk USSR, Otdel. Khim. Nauk 1958, 47; Chem. Abstr. 52, 11734.

Tabelle 1. Physikalische Daten der neu dargestellten Silylamine, Bis-[silyl]-amine und Cyclosiloxazane

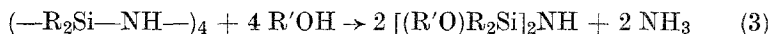
	Formel	Sdp.,		n_D^{20}	D_4^{20}	MR _L (cm ³)	
		° C	Torr			ber.	gef.
I	(<i>et</i> O) ₃ SiNH ₂ *	66—67	13	1,3979	0,9553	44,78	45,29
II	(<i>ch</i> O) ₃ SiNH ₂	154—155	1	1,4778	1,0320	93,7	93,5
III	(<i>et</i> O) ₂ <i>me</i> SiNH ₂	37	13	1,3991			
IV	(<i>i</i> <i>pr</i> O) ₂ <i>ph</i> SiNH ₂	73—75	1	1,4710	0,9751	68,7	68,6
V	(<i>ch</i> O) ₂ <i>me</i> SiNH ₂	107	1	1,4680	0,9927	72,0	72,0
VI	(<i>ph</i> O) <i>me</i> ₂ SiNH <i>me</i>	95	12	1,4896	0,9692	54,03	54,05
VII	[(<i>et</i> O) ₂ <i>me</i> Si] ₂ NH	102	13	1,4100	0,9539	73,25	73,03
VIII	[(<i>i</i> <i>pr</i> O) ₂ <i>me</i> Si] ₂ NH	82	1	1,4084	0,9178	90,85	91,87
IX	[(<i>me</i> O) <i>me</i> ₂ Si] ₂ NH	59	11	1,4140	0,9194	53,02	52,56
X	[(<i>et</i> O) <i>me</i> ₂ Si] ₂ NH	88	28	1,4142	0,894	61,92	62,19
XI	[(<i>ph</i> O) <i>me</i> ₂ Si] ₂ NH	118—120	0,05	1,5200	1,0448	93,13	92,53
XII	[(<i>ph</i> O) <i>me</i> ₂ Si] ₂ N <i>me</i> **	125	1	1,5202	1,039	97,88	97,03
XIII	[<i>me</i> ₂ Si—NH—S <i>ime</i> ₂ —OC ₂ H ₄ O—] _{ring}	64	10	1,4377	0,9986	51,07	50,28
XIV	[<i>me</i> ₂ Si—N <i>me</i> —S <i>ime</i> ₂ —OC ₂ H ₄ O—] _{ring}	70	10				
		37	0,05	1,4376	0,9797	55,82	55,00
XV	[<i>me</i> ₂ Si—NH—S <i>ime</i> ₂ —O—] ₂ ***	87—89	10	37°	(Schmp.)		
XVI	[<i>me</i> ₂ Si—N <i>me</i> —S <i>ime</i> ₂ —O—] ₂	102	10	27—28°	(Schmp.)		

* *me* = CH₃, *et* = C₂H₅, *i**pr* = (CH₃)₂CH, *ch* = cyclo-C₆H₁₁, *ph* = C₆H₅.

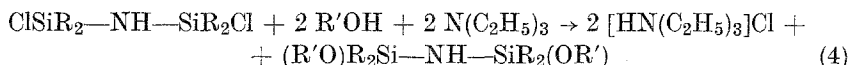
** Den Analysendaten nach nicht ganz rein.

*** Nach Literaturangaben Schmp. 37°⁹, 39°¹⁰, Sdp. 83°/9 Torr⁹, 100°/14 Torr¹⁰.

dungsklasse die gezielte Spaltung von Cyclosilazanen mit Alkoholen aufgefunden⁶:

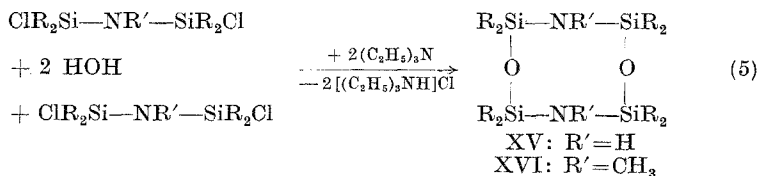


Nunmehr stand uns durch Umsetzung der vor kurzem aufgefundenen 1,3-Dichlordisilazane^{6, 8} mit Alkoholen ein dritter Darstellungsweg für Organyloxydisilazane zur Verfügung:

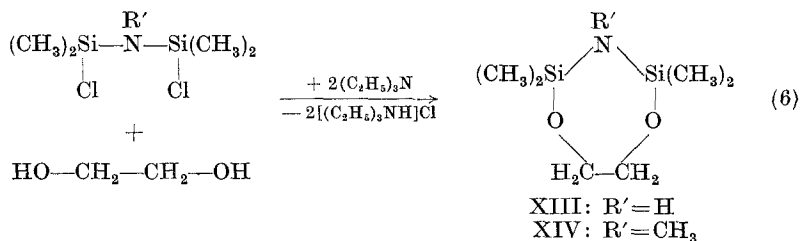


Versuche, Pyridin anstelle von Triäthylamin als HCl-Fänger einzusetzen, führten erstaunlicherweise stets zu Spaltungen an der Si—NH—Si-Bindung und zu unübersichtlichen Gemischen von Reaktionsprodukten.

Nach (4) ließen sich nicht nur die zum Teil (R' = H) bereits bekannten, aber nach anderen Verfahren dargestellten Cyclosiloxazane gewinnen^{9, 10}:

⁸ G. Schreiner, Dissertation, T. H. Graz 1964.⁹ C. Krüger und E. G. Rochow, Inorg. Chem. **2**, 1295 (1963).¹⁰ J. G. Murray und R. K. Griffith, J. org. Chem. **29**, 1215 (1964).

sondern auch neuartige Ringsysteme darstellen, wie z. B. in der Umsetzung der 1,3-Dichlordisilazane mit Glykol:



Alle neu dargestellten Silylamine und Disilazane sind farblose, bisweilen etwas viskose Flüssigkeiten, während die Cyclosiloxazane zu schön ausgebildeten, niedrig schmelzenden Kristallen erstarren. Die Disilazane und Cyclosiloxazane erwiesen sich als weitgehend unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Die Siedepunkte, Brechungsindices und Dichten sind in Tab. 1 verzeichnet. Die Molrefraktionen nach *Lorenz—Lorentz* wurden über die bekannten Gruppenrefraktionen errechnet¹¹. Für Si—NH₂ ergab sich ein Wert 5,78 cm³, für Si—NH—Si 6,13 cm³.

2. IR-Spektren

Von den für das Grundgerüst der Disilazane $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{—Si—NH—Si—} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ charakteristischen Schwingungen wurden $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$, $\nu\text{-NH}$ und $\delta\text{-NH}$ kapillar wie auch in Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff und Tetrahydrofuran (*THF*) vermessen (Tab. 2). Auffallend war eine starke Verbreiterung oder gar Aufspaltung der kapillar gemessenen NH-Valenzschwingung bei den meisten der neu dargestellten Verbindungen. Die Vermutung lag anfangs nahe, daß diese noch mit Silylaminen, die ein NH-Dublett bilden, verunreinigt waren. Stark verdünnte Lösungen in CCl₄ zeigten jedoch nur eine einzige, scharfe $\nu\text{-NH}$ -Bande. So mußten Wasserstoffbrückenbildungen von den NH- zu den Alkoxygruppen für die Aufspaltungen verantwortlich gemacht werden^{12, 13}. In der Tat zeigten Lösungen in *THF* eine beträchtliche Verschiebung der $\nu\text{-NH}$ -Frequenz nach kleineren Wellenzahlen sowie eine Verbreiterung der Bande: durch die Wasserstoffbrücke $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ (\text{—Si})_2\text{N—H} \dots \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{OC}_4\text{H}_8$ wird die normale NH-Valenz geschwächt. Da sich Wasserstoffbrücken umso leichter ausbilden, je größer die positive Partialladung der

¹¹ R. Sayre, J. chem. Engng. Data **9**, 146 (1964).

¹² A. Marchand, M. T. Forel und J. Valade, C. r. hebdom. Sé. Acad. Sci. **257**, 3870 (1963).

¹³ S. W. Jarvie und D. Lewis, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4758.

H-Atome ist, kann die Größe der Verschiebung der ν -NH-Frequenz in *THF* als Maß für die Acidität der Disilazane herangezogen werden. Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß der Ersatz einer Methylgruppe durch eine Alkoxygruppe pro Si-Atom einen deutlichen Anstieg der Acidität bewirkt, daß durch weiteren Austausch der Methyl- gegen Alkoxygruppen nur noch unwesentliche Steigerungen zu beobachten sind, und daß der Anstieg am stärksten bei „sauren“ Organyloxygruppen wie der Phenoxy- oder Trifluoräthoxygruppe ist.

Tabelle 2. Wellenzahlen einiger neu dargestellter Alkoxydisilazane

	Verbindung	ν_{asSiNSi}	δ_{NH}	ν_{NH}			Δcm^{-1}
				kapillar	in CCl_4	in <i>THF</i>	
	$[\text{me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	934 sst	1177 sst	3375 m	3382	3308	74
X	$[\text{me}_2(\text{etO})\text{Si}]_2\text{NH}$	935 st	1165 m	3375 m 3300 m			
VII	$[\text{me}(\text{etO})_2\text{Si}]_2\text{NH}$	955 sst	1170 st	3380 m 3300 m			
	$[\text{me}_2(\textit{i}pr\text{O})\text{Si}]_2\text{NH}^6$	935 sst	1175 st	3375 m breit	3382	3296	96
VIII	$[\text{me}(\textit{i}pr\text{O})_2\text{Si}]_2\text{NH}$	940 sst	1170 st	3390 m 3310 m	3387	3284	103
	$[(\textit{i}pr\text{O})_3\text{Si}]_2\text{NH}^2$				3399	3280	109
XI	$[\text{me}_2(\text{phO})\text{Si}]_2\text{NH}$	940 st	1175 st	3345 m	3380	3275	105
	$[\text{me}_2(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O})\text{Si}]_2\text{NH}^6$	935 st	1200 sst	3375 m	3367	3260	107
	$[\text{me}_2(\text{F}_3\text{CCH}_2\text{O})\text{Si}]_2\text{NH}^6$	950 sst	1160 st	3385 m breit	3381	3268	113

0,25 mol. Lösung, Schichtdicke 0,2 mm, Perkin-Elmer IR-Spektralphotometer 221.

Experimenteller Teil

Ausgangssubstanzen: Methyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, Glykol, Cyclohexanol und Phenol standen über den Handel zur Verfügung und wurden vor der Anwendung nach üblichen Verfahren getrocknet und gereinigt. Die Organylorganyloxy-chlorsilane wurden, wie bei *Wannagat* und *Geymayer*¹⁴ beschrieben, dargestellt. Die Darstellungsmethoden des Tetra- und Pentamethyldichlor-disilazans werden in einer späteren Mitteilung¹⁵ ausführlich beschrieben.

Triäthoxysilylamin, I: Es wurden zu einer stark gerührten Lösung von 680 g (4 Mol) SiCl_4 in 3 l Benzin (80/120°) langsam in 3—4 Stdn. unter ständigem Durchleiten von N_2 370 g (8 Mol) Äthanol zugetropft, wobei HCl

¹⁴ U. *Wannagat* und P. *Geymayer*, Mh. Chem. **95**, 1095 (1964).

¹⁵ U. *Wannagat*, G. *Schreiner* und E. *Bogusch*, 50. Mitt. der Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen (in Vorbereitung).

entwich, anschließend unter Kühlung auf -10° NH_3 bis zum beginnenden Überschuß (72 Stdn.) in die intensiv gerührte Lösung eingeleitet, das NH_4Cl abfiltriert und gut nachgewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert, wobei 360 g einer Flüssigkeit hinterblieben, und diese schließlich im Vak. fraktio-

Tabelle 3. Analysenwerte der dargestellten Silylamine, Bis-[silyl]-amine und Cyclosiloxazane

	Bruttoformel	Mol.-Gew.		%C		%H		%Si		%N	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$	179,3	174	40,19	40,68	9,56	9,36	15,66	15,55	7,81	7,15
II	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{Si}$	341,5	373	63,30	63,32	10,33	10,55	8,23	8,03	4,11	4,12
III	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Si}$	149,3	152	40,22	40,11	10,13	10,05	18,82	17,28	9,38	8,95
IV	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$	239,4	233	60,20	60,75	8,85	8,85			5,85	5,54
V	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Si}$	257,4	249	60,65	60,61	10,57	10,51	10,91	11,54	5,44	5,43
VI	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NOSi}$	181,3	169	59,62	59,13	8,34	8,34	15,49	14,78	7,73	7,95
VII	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{Si}_2$	281,5	280	42,67	42,59	9,67	9,55	19,95	19,32	4,98	4,91
VIII	$\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{Si}_2$	337,6	310	49,81	49,57	10,45	10,52	16,64	16,66	4,15	4,05
IX	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}_2$	193,4	195	37,26	37,50	9,90	9,86	29,05	28,92	7,24	7,03
X	$\text{C}_8\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si}_2$	221,4	213	43,39	43,81	10,47	10,68	25,37	25,30	6,33	6,33
XI	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si}_2$	317,5		60,52	60,10	7,30	7,64	17,69	18,17		
XII	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}_2$	331,5	318	61,59	59,57	7,60	7,16	16,95	15,94	4,23	4,35
XIII	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}_2$	191,4	193	37,66	37,40	8,95	8,63	29,35	29,11	7,32	7,12
XIV	$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}_2$	205,4	213	41,00	41,70	9,32	9,45	27,35	27,53	6,82	6,49
XV	$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4$	294,7	298	32,60	32,36	8,89	8,79	38,13	38,22	9,51	9,45
XVI	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4$	322,7	316	37,22	37,42	9,37	9,41	34,82	34,70	8,68	8,58

niert destilliert. Dabei fielen an: bei 13 Torr und $25-60^{\circ}$ 75 g Lösungsmittel, bei $67-68^{\circ}$ 100 g rohes Triäthoxysilylamin (I), bei 132° 22 g Hexaäthoxydisilazan, schließlich bei 2 Torr und $150-180^{\circ}$ 24 g Hexaäthoxycyclotrisilazan und Oktaäthoxycyclotetrasilazan, bei $180-300^{\circ}$ 89 g Diäthoxypolysilazan, $[-(\text{etO})_2\text{Si}-\text{NH}-]_x$; es hinterblieben 40 g fester Rückstand.

Diese Reaktion, die zur Darstellung von Hexaäthoxycyclotrisilazan¹⁶ angesetzt wurde, hatte demnach einen völlig anderen Verlauf genommen. Offensichtlich riß das entweichende HCl soviel SiCl_4 mit, daß die Umsetzung des verbleibenden SiCl_4 mit dem zugetropften Äthanol nicht nur bis zur Stufe $(\text{etO})_2\text{SiCl}_2$, sondern im wesentlichen bis zu $(\text{etO})_3\text{SiCl}$ verlief, und daraus nachfolgend mit NH_3 das $(\text{etO})_3\text{SiNH}_2$ (I) entstand.

Das rohe Triäthoxysilylamin wurde mehrfach fraktioniert destilliert, bis es die in Tab. 1 und 3 angeführten physikalischen und analytischen Daten aufwies. Das IR-Spektrum zeigte deutlich die geforderten beiden $\nu\text{-NH}$ -Banden bei 3380 und 3470 cm^{-1} , es fehlte die $\nu\text{-SiNSi}$ -Bande.

Darstellung der Organyl-organyloxy-silylamine II bis VI sowie der Bis-[organyl-organyloxy-silyl]-amine VII, VIII, X und XII

In die benzol. oder petroläther. Lösung der nach Wannagat und Geymayer¹⁴ dargestellten Organyl-organyloxy-chlorsilane wurde unter ständigem Rühren ein kräftiger NH_3 - (bzw. CH_3NH_2 -) Strom eingeleitet, wobei sich das Reak-

¹⁶ U. Wannagat und P. Geymayer, 49. Mitt. der Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen (in Vorbereitung).

Tabelle 4. Versuchsdaten zur Darstellung der Silylamine und Disilazane II bis XII

Name	Formel			eingesetzt	Lösungsmittel	Reinheitsbeute
	$R_n(R'O)_{3-n}SiNHR''$	$R_n(R'O)_{3-n}SiCl$	n			
... <i>silylamin</i>						
II Tricyclohexyloxy ...	—	C_6H_{11}	H 0	360 g	PAe 1500 ml *1	282 g 82%
III Methyl-diäthoxy ...	CH_3	C_2H_5	H 1	130 g	PAe 500 ml *2	12 g 10% *3
IV Phenyl-diisopropoxy ...	C_6H_5	iC_3H_7	H 1	250 g *4	PAe 1500 ml	57 g
V Methyl-dicyclohexyl ...	CH_3	C_6H_{11}	H 1	40 g	Bzl 500 ml	15 g 42%
VI N-Methyl-dimethylphenoxy ...	CH_3	C_6H_5	CH_3 2	440 g	PAe 1000 ml	200 g 46% *5
<i>Bis-(... silyl)-amin</i>						
VII ... methyl-diäthoxy ...	$[R_n(R'O)_{3-n}Si]_2NR''$	CH_3	C_2H_5	H 1	(130 g) *6	48 g 22%
VIII ... methyl-diisopropoxy ...		CH_3	iC_3H_7	H 1	84 g	21 g 14%
X ... dimethyl-äthoxy ...		CH_3	C_2H_5	H 2	*7	330 g 33%
XII ... N-methyl-dimethylphenoxy ...		CH_3	C_6H_5	CH_3 2	(440 g)	51 g 13%
$(CH_3Si)_2NH$ R'OH						
IX ... dimethylmethoxy ...	CH_3	CH_3	H 2	30 g	PAe 400 ml	18 g 62%
XI ... dimethylphenoxy ...	CH_3	C_6H_5	H 2	20 g	Bzl 400 ml	21 g 66%

*1 PAe = Petroläther (40/60°), Bzl = Benzol.

*2 Lösungsmittel im Vakuum bei 20° abgezogen.

*3 Daneben 48 g (22%) VII.

*4 Im Gemisch mit $C_4H_9(C_2H_5O)SiCl_2$.

*5 Unreine Fraktion.

*6 In direkter Synthese aus 650 g me_2SiCl_2 und 230 g C_3H_7OH .

tionsgemisch stark erwärmte und NH_4Cl ausfiel, dann das NH_4Cl abfiltriert, gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand schließlich im Ölpumpenvakuum über eine *Widmer*-kolonne fraktioniert. Dabei ließen sich die jeweiligen Silylamine und Bis-(silyl)-amine teilweise allein, teilweise auch nebeneinander isolieren. Über die Versuchsbedingungen und Ausbeuten orientiert Tab. 4. Die Analysen sind in Tab. 3 niedergelegt.

Darstellung der Bis-[organyl-organyloxy-silyl]-amine IX und XI

Tetramethyldichlordisilazan und Triäthylamin wurden in den in Tab. 4 angegebenen Mengen in 300 ml Benzol bzw. Petroläther gelöst und dazu unter starkem Rühren Methanol bzw. Phenol in 100 ml Lösungsmittel innerhalb 30 Min. zugetropft, der sich erwärmende Reaktionsansatz noch 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, dann das $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{Cl}$ abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und schließlich das Rohprodukt im Ölpumpenvak. über eine *Widmer*-kolonne fraktioniert.

Zur Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl- (XIII) und 1,1,2,3,3-Pentamethyl-1,3-disila-2-aza-4,7-dioxa-cycloheptan (XVI)

Es wurden je 0,1 Mol Tetramethyldichlordisilazan (20 g) oder Pentamethyldichlordisilazan (22 g) zusammen mit 0,2 Mol (20,2 g) Triäthylamin in 600 ml *THF* gelöst, dazu bei -20° unter starkem Rühren 0,1 Mol (6,2 g) Äthylenglykol in 100 ml *THF* langsam (30 Min.) zugetropft, noch 24 Stdn. bei 20° weitergerührt, das praktisch quantitativ anfallende $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{Cl}$ abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand schließlich zweimal über eine *Widmer*-kolonne bei 10 Torr fraktioniert. Ausb. 13 g (68%) XIII bzw. 12 g (59%) XIV. Physikalische Daten siehe Tab. 1, Analysenwerte Tab. 3.

Zur Darstellung von 1,1,3,3,5,5,7,7-Oktamethyl- (XV) und 1,1,2,3,3,5,5,6,7,7-Dekamethyl-cyclotetrasil-diox-(4,8)-diazan (2,6) (XVI)

wurde in der Versuchsführung in allen Punkten der Darstellung von XIII und XIV gefolgt, nur anstelle des *THF* 700 ml Diäthyläther eingesetzt und anstelle des Äthylenglykols aus einer Kapillarspitze 0,1 Mol (1,8 g) Wasser zugeedrückt. Wir erhielten hierbei 7 g (50%) an XV und 9 g (56%) an XVI, deren physikalische und analytische Meßwerte aus den Tab. 1 und 3 zu entnehmen sind.

Unser Dank gilt Herrn Dr. H. Jonas, Farbenfabriken Bayer (Leverkusen), für die Bereitstellung der Chlorsilane sowie dem Österreichischen Forschungsrat für die Unterstützung mit Sachmitteln.