

Zur Kenntnis der Kieselsäuren. VIII¹⁾

Über organisch substituierte Siliciumamide und deren Derivate

VON ROBERT SCHWARZ UND FRITZ WEIGEL

Professor Franz Hein zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Umsetzung von Organochlorsilanen mit Ammoniak führt zu entsprechenden Organosiliciumamiden, die weiter zu Disilazanen kondensiert werden. Hierbei entstehen aus Diamiden auch Cyclosilazane. Bei Umsetzung mit Hexamethyldiamin wurde ein Triphenoxy-Cyclohexylsilazin, bei Reaktion von Trialkylsiliciumamid mit Adipinsäurechlorid ein Triisopropoxy-cyclotetramethyldiketosilazin dargestellt. Reaktionen rein organischer und siliciumorganischer Verbindungen gleichen Typs werden verglichen, der Unterschied wird diskutiert.

Die große Ähnlichkeit zwischen Hydrolyse und Ammonolyse, zwischen Hydroxyl- und Aminoverbindungen ist altbekannt und an zahlreichen anorganischen Systemen experimentell beobachtet worden. Im Hinblick auf die in neuerer Zeit besonders eingehend untersuchten Hydrolysenprodukte der organisch substituierten Chlorsilane, die zur Klasse der Silicone hinführen, interessieren entsprechende Studien an Aminoverbindungen, und es liegen auch bereits einige Arbeiten auf diesem Gebiet vor. So erhielten LARSON und SMITH²⁾ aus Ammoniak und Dimethyldichlorsilan die ringförmigen Silazane $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH})_3$ und $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH})_4$, also den einfachen ringförmigen Siliconen analoge Verbindungen. MINER und Mitarbeiter³⁾ stellten tertiäre Alkoxyaminosilane durch Umsetzung von SiCl_4 mit einem tertiären Alkohol und anschließender Ammonolyse dar.

Uns interessiert, abgesehen von der primären Frage nach der Beständigkeit der Aminosilane und ihrem Übergang in Iminoverbindungen, die Umsetzung substituierter Chlorsilane mit organischen Aminoverbindungen, wobei also die Gruppierung $\text{Si}-\text{NH}-\text{C}-$ oder $\text{Si}-\text{NH}-\text{CO}-$

¹⁾ 7. Mitteilung R. SCHWARZ u. W. KUCHEN, Z. anorg. allg. Chem. **266**, 185 (1951).

²⁾ E. LARSON u. BENGT SMITH, Acta Chem. Scand. **3**, 487 (1949).

³⁾ C. S. MINER u. Mitarbeiter, Ind. Engng. Chem. **39**, Nr. 11 (1947).

zu erwarten war, eine Gruppierung, die im Hinblick auf die in rein organischen hochpolymeren Verbindungen so oft wiederkehrenden C—NH—C- oder C—NH—CO-Gruppen von Bedeutung erschien.

Wir beschreiben im folgenden

1a) Die Darstellung des Triisopropoxysiliciumamids $(i-C_3H_7O)_3SiNH_2$ und seine Kondensation zu dem Disilazan $(i-C_3H_7O)_3-Si-NH-Si(i-C_3H_7O)_3$ und

b) die entsprechende Umsetzung des Triphenoxysiliciumamids zum Disilazan.

2a) Die Darstellung des Di-isopropoxydiamids und sein Übergang zum Hexa- und Okta-Cyclosilazan.

b) Das Diphenoxysiliciumdiamid und seine Kondensation zu einem Cyclotetrasilazan.

3. Die Umsetzung von Triphenoxysiliciumchlorid mit Hexamethylen-diamin zum Triphenoxycyclohexylsilazin.

4. Die Einwirkung von Triisopropoxysiliciumamid auf Adipinsäurechlorid und die Entstehung des Triisopropoxy-cyclo-tetramethyldiketosilazins.

1a) Das Triisopropoxysiliciumamid erhält man durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung von Triisopropoxysiliciumchlorid. Es stellt eine farblose Flüssigkeit vom Kp. 181° dar, läßt sich unzersetzt destillieren und ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Erhitzt man es unter Rückfluß auf die Siedetemperatur, so wird fortlaufend Ammoniak abgespalten und das Molekulargewicht der Flüssigkeit steigt ebenso wie der Si-Wert an. Die Werte liegen nach 48 Stunden bei 327 bzw. 12,9% Si, was einem Gehalt von rund 50% Amid und 50% Hexapropoxydisilazan entspricht. Die Kondensation verläuft also recht langsam. Eine Trennung der beiden Stoffe wurde nicht vorgenommen. Statt dessen wurden entsprechende Versuche mit

b) Triphenoxysiliciumamid in ganz entsprechender Weise angestellt. Die Darstellung erfolgt in analoger Weise, das Amid stellt zunächst eine viskose farblose Flüssigkeit dar, die nach 7 Tagen (im P_2O_5 -Exsiccator stehend) zu kristallisieren beginnt. Die Kristalle haben einen Fp. von $47,5^\circ C$, zeigen das Molekulargewicht 329 (ber. 323) und einen Si-Wert von 8,70% (ber. 8,86). Auf 180° erhitzt wird die Verbindung bereits nach 12 Stunden quantitativ in das Silazan $(C_6H_5-O)_3Si-NH-Si(OC_6H_5)_3$ übergeführt, eine farblose, viskose Flüssigkeit vom $Kp_3 = 261-265^\circ C$. Das Molekulargewicht stimmt mit 637, der Si-Wert mit 8,93% gut auf die theoretischen Werte 630 und 8,91.

2a) Nachdem festgestellt worden war, daß die Monamide mehr oder weniger leicht zu Disilazanen kondensiert werden können, interessierte uns das Verhalten der Diamide in bezug auf ihre Kondensationsfreudigkeit. Hier bestehen zwei Möglichkeiten: einerseits kann die Bildung linearpolymerer Produkte und andererseits der Aufbau cyclischer Verbindungen erfolgen. Die Wahrscheinlichkeit des Entstehens von linearpolymeren Verbindungen ist gering, wenn man die in den letzten Jahren gewonnenen Erkenntnisse über die Bildung von Polykieselsäureestern berücksichtigt. SCHWARZ u. KESSLER⁴⁾ haben gezeigt, daß die niedermolekularen Ester (Tri-ester) linear gebaut sind, aber von den Tetraestern ab eine cyclische Struktur vorliegt.

Die erste Verbindung, die in diesem Zusammenhang untersucht werden sollte, war das Di-isopropoxysiliciumdiamid. Seine Darstellung erfolgte analog derjenigen der Monoamide, also in diesem Fall durch Umsetzung von Di-isopropoxysiliciumdichlorid mit Ammoniak. Das bei dieser Umsetzung erhaltene Endprodukt war eine leicht viskose, farblose Flüssigkeit, deren Molekulargewicht von 365 und Si-Wert von 16,67% erkennen ließ, daß die erhaltene Flüssigkeit aus einem Gemisch von 82% Tetra-isopropoxydiamidodisilazan und 18% Hexaisopropoxycyclotrisilazan bestand.

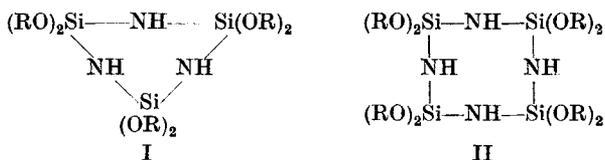
Das Diamid konnte also nicht gefaßt werden. Es hat sich zweifellos intermediär gebildet, ist aber dann unter den herrschenden Versuchsbedingungen sofort zu Disilazan und Cyclotrisilazan kondensiert worden.

Da sich in dem Gemisch außer der cyclischen Verbindung das Disilazan befand, war es notwendig zu untersuchen, ob letzteres bei einer weiteren Kondensation zur Bildung von cyclischen Produkten neigt oder möglicherweise linearpolymere Verbindungen entstehen können. Zu diesem Zweck wurde die Mischung 4 Stunden auf eine Temperatur von 180° C gebracht. Nach Ablauf dieser Zeit wurde eine ziemlich viskose Flüssigkeit erhalten, die etwas gelblich verfärbt war. Ihre Si-Werte waren 17,36% und 17,35%, d. h. sie lagen sehr nahe an dem Grenzwert 17,40%. Eine Entscheidung der Frage, ob sich ein linearpolymeres oder ein cyclisches Produkt gebildet hat, konnte deshalb nur auf Grund einer Molekulargewichtsbestimmung getroffen werden. Das MG betrug 590, worin wir einen Mischwert vermuteten, der einem Gemisch von 33% Cyclotrisilazan (Molgew. 482) und 67% Cyclotetrasilazan (Molgew. 642) entsprechen würde. (Dies läßt sich durch graphische Darstellung leicht ermitteln.) Durch fraktionierte Destillation konnten dann in der Tat die einzelnen Komponenten isoliert werden. Das Hexa-

⁴⁾ R. SCHWARZ u. A. KESSLER, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 15 (1950).

isopropoxycyclotrisilazan(I) ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, Kp_4 : 147° C, Mol.-Gew. 483; 480 (gef.), 483 (ber.), Si-Wert: 17,39%; 17,41% (gef.), 17,40% (ber.). Das Octa-isopropoxycyclotetrasilazan(II) eine hochviskose, gelbliche Flüssigkeit Kp_2 : 191° C, Mol.-Gew. 629; 649 (gef.) 644 (ber.), Si-Wert: 17,38%; 17,40% (gef.), 17,40% (ber.).

Bei der Destillation verblieb ein zähviskoser, brauner Rückstand vom Molekulargewicht 1875 und 1905. Seine Si-Werte waren 17,60 und 17,62%. Das Überschreiten des Grenzwertes 17,40% deutet darauf hin, daß bei der Destillation eine weitere Kondensation abgelaufen war, die vermutlich zur Verkettung mehrerer Ringe führte.



b) MINER und Mitarbeiter³⁾ glauben in ihrer in der Einleitung zitierten Arbeit festgestellt zu haben, daß bei den Kieselsäureamiden anscheinend mindestens eine tertiäre Alkoxygruppe vorliegen muß, wenn man stabile Amide erhalten will. Die bisher beschriebenen Untersuchungen haben diese Behauptung nicht bestätigt, vor allem, wenn man berücksichtigt, daß bei dem im vorletzten Abschnitt behandelten Phenoxyamid auch tertiäre C-Atome vorliegen, die über Sauerstoffatome mit dem Silicium verknüpft sind. Ganz im Gegenteil wurde gezeigt, daß das Triphenoxysiliciumamid eine wesentlich größere Neigung zur Kondensation zeigt als die entsprechende Isopropoxyverbindung. Durch die nun folgenden Untersuchungen sollte geklärt werden, ob diese Erscheinung auch für das Phenoxydiamid Gültigkeit besitzt.

Das Diamid wurde in der bisher schon mehrfach erwähnten Weise aus dem Dichlorid hergestellt. Bei der Analyse der erhaltenen Flüssigkeit stellte sich jedoch heraus, daß ein Gemisch von Diphenoxysiliciumdiamid und Tetraphenoxydiamidodisilazan vorliegt.

Mol.-Gew.: 319, 330

Si-Wert: 11,52%, 11,52%.

Hierdurch konnte im Vergleich zu der Isopropoxyverbindung festgestellt werden, daß beim Phenoxydiamid eine geringere Neigung zur Kondensation vorhanden ist.

Zur weiteren Überprüfung der Möglichkeit eines Ringschlusses wurde dieses Gemisch ebenfalls 4 Stunden bei 180° C erhitzt. Unter anfangs starker Ammoniakentwicklung verblieb schließlich eine farb-

lose, sehr hochviskose Flüssigkeit. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 936 und 948, während die Si-Werte 12,13% und 12,12% betragen. Es kann in diesem Fall, wo die beiden Molekulargewichte sehr nahe beisammen liegen (917 und 934), lediglich die genauere Si-Bestimmung zur Beurteilung herangezogen werden. Es handelt sich bei der fraglichen, hochviskosen Flüssigkeit offenbar um eine Mischung von 50% kettenförmig Octaphenoxy-diamidotetrasilazan und 50% Octaphenoxy-cyclotetrasilazan.

Die Mischung wurde nun erneut 4 Stunden einer Temperatur von 180° C ausgesetzt. Nach Ablauf dieser Zeit stieg der Si-Wert auf 12,15% an, d. h. innerhalb dieser Zeit hatte sich der Anteil an Cyclotetrasilazan nur auf 60% erhöht. Diese geringfügige Zunahme kann dadurch erklärt werden, daß infolge der hohen Viskosität die Beweglichkeit der Kettenmoleküle herabgesetzt und damit die Möglichkeit eines Ringschlusses vermindert wird.

Nach mehrtägigem Stehen setzte in der Flüssigkeit die Bildung von Kristallen ein, die sich als Oktaphenoxycyclotetrasilazan erwiesen. (Vgl. Formel II.)

Smp.: 129,5° C

Mol.-Gew.: 940 (gef.), 917 (ber.)

Si-Wert: 12,25% (gef.), 12,24% (ber.)

Auch diese Verbindung ist ebenso wie alle bisher dargestellten Amide und Silazane feuchtigkeitsempfindlich und spaltet Ammoniak ab.

Zurückkommend auf die Angabe von MINER kann aus den hier beschriebenen Untersuchungen folgendes geschlossen werden: Das Vorhandensein einer tertiären Oxygruppe am Si-Atom ist anscheinend nicht allein ausschlaggebend für die Stabilität eines Kieselsäureamids, denn es wurde gezeigt, daß das Monoamid der Isopropoxyverbindung eine verhältnismäßig stabile Konfiguration darstellt, während die entsprechende Phenoxyverbindung sehr leicht zur Kondensation neigt. Es muß vielmehr angenommen werden, daß außerdem auch die Größe des Oxyrestes eine Rolle spielt.

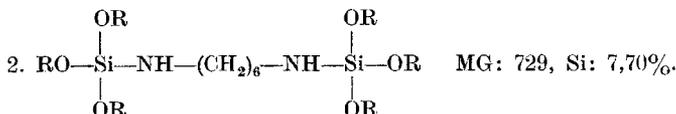
3. Umsetzung von Triphenoxysiliciumchlorid mit Hexamethyldiamin zu Triphenoxy-cyclomethylen-silazin

Nachdem durch die vorhergehenden Untersuchungen über die Bildungsmöglichkeit und das Reaktionsvermögen einiger Kieselsäureamide Klarheit verschafft worden war, konnte daran gedacht werden, ein Molekül mit der Atomgruppierung $-\text{Si}-\text{NH}-\text{C}-$ aufzubauen. Hierzu würden zunächst zwei Wege offen stehen: Einmal die Reaktion zwischen einem Kieselsäureamid und z. B. einem aliphatischen Di-

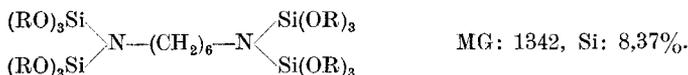
halogenid, oder die Reaktion zwischen einem Chlorsilan und einem Diamin. Wegen der größeren Reaktionsfähigkeit der Chlorsilane wurde der zuletzt erwähnte Weg beschritten, d. h. Triphenoxysiliciumchlorid mit Hexamethyldiamin zur Umsetzung gebracht.

Zur praktischen Durchführung dieser Reaktion wurden beide Verbindungen in Methylenchlorid gelöst, das Chlorsilan vorgegeben und das Diamin tropfenweise zugegeben. Nach Abtrennung des entstandenen Hexamethyldiaminchlorhydrates und nach Entfernung des Lösungsmittels verblieb eine eigenartig süßlich riechende Flüssigkeit, deren Mol.-Gew. 380 und Si-Wert 7,32% betragen.

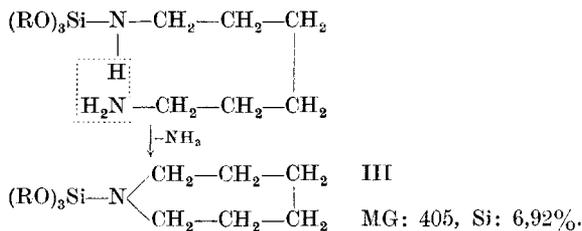
Theoretisch war die Entstehung folgender Verbindungen denkbar:



3. Falls der Iminowasserstoff der Verbindung 2. stark reaktionsfähig sein sollte, wäre auch noch die Entstehung folgender Verbindung denkbar.



Unter Berücksichtigung obiger Analysenwerte ist aber keine der hier aufgezeigten Verbindungen entstanden. Es muß eine andere Reaktion abgelaufen sein, bei welcher eine Verbindung mit einem verhältnismäßig niedrigen Mol.-Gew. entstanden ist. Unter der Annahme, daß zunächst die oben unter 1. aufgeführte Verbindung gebildet wird, besteht die Möglichkeit eines Ringschlusses:



Nun muß aber berücksichtigt werden, daß bei dieser Reaktion Ammoniak frei wird, das seinerseits mit dem vorgegebenen Triphenoxysiliciumchlorid reagiert und dabei Triphenoxysiliciumamid entsteht. Das erhaltene Reaktionsprodukt müßte demnach aus einem Gemisch des oben

angegebenen Triphenoxy-cyclohexamethylensilazin(III) mit Triphenoxy-siliciumamid bestehen. Wenn man die erhaltenen Analysenwerte graphisch aufträgt, so ist festzustellen, daß das erhaltene Molekulargewicht sehr gut mit dem Si-Wert in Einklang zu bringen ist. Das Gemisch besteht danach aus etwa 70% Silazin und 30% Amid.

Da bei diesem Darstellungsverfahren das Triphenoxy-siliciumchlorid vorgegeben wurde, ist vermutlich die Bildung eines verhältnismäßig hohen Anteiles an Amid begünstigt worden. Aus diesem Grunde wurde in einer zweiten Untersuchung das Hexamethyldiamin vorgegeben und — um eine raschere Umsetzung zu ermöglichen — bei Siedetemperatur des Lösungsmittels gearbeitet. Hierbei wurde eine Flüssigkeit erhalten, deren MG 445 und Si-Wert 7,42% betrug.

Diese Werte ließen sich zunächst wiederum nicht in Einklang bringen. Erst wenn man annimmt, daß trotz des geänderten Darstellungsverfahrens Triphenoxy-siliciumamid entsteht, das seinerseits infolge der erhöhten Temperaturverhältnisse zu Disilazan kondensiert, stimmt der erhaltene Si-Wert mit dem Molekulargewicht überein. Es handelt sich also wieder um eine Mischung, welche in diesem Fall aus etwa 20% Disilazan und 80% Silazin besteht.

Aus der erhaltenen farblosen Flüssigkeit, die ebenfalls den schon beschriebenen süßlichen Geruch aufwies, kristallisierte nach 6tägigem Stehen im P_2O_5 -Exsiccator das Silazin(III) aus.

Smp: 54° C

Mol.-Gew.: 410 (gef.), 405 (ber.)

Si-Wert: 6,94% (gef.), 6,92% (ber.).

Das Silazin ist im Gegensatz zu den Amiden und Silazanen wesentlich beständiger gegenüber der Einwirkung von Feuchtigkeit. Mehrstündige Einwirkung von Wasser ließ bei Raumtemperatur noch keine hydrolytische Spaltung erkennen.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Die Molekülgruppe —Si—NH—C— verfügt über ein leicht bewegliches Wasserstoffatom, das unter Abspaltung von Ammoniak mit der zweiten Aminogruppe des Hexamethyldiamins reagiert, wobei ein Ringschluß erfolgt.

4. Einwirkung von Tri-isopropoxysiliciumamid auf Adipinsäurechlorid

Zur Darstellung der letzten, im Rahmen dieser Arbeit noch diskutierten Atomgruppierung —Si—NH—CO— mußten folgende Überlegungen Berücksichtigung finden: Einmal war ein einigermaßen stabiles Amid notwendig und zum anderen erschien es zweckmäßig, diese Umsetzung nicht mit Adipinsäure, sondern mit ihrem wesentlich reaktions-

fähigeren Chlorid durchzuführen. Da sich das Tri-isopropoxysiliciumamid als ziemlich stabil gegen eine Kondensation zu Disilazan erwiesen hatte, wurde es für die vorgesehene Reaktion herangezogen.

Da zunächst nicht vorauszusehen war, wie viele Mole Amid mit 1 Mol Adipinsäurechlorid reagieren würden, wurde dem ersten Ansatz ein Verhältnis von 1 Mol Adipinsäurechlorid zu 4 Mol Tri-isopropoxysiliciumamid zugrunde gelegt. Hierbei können — theoretisch gesehen — folgende Verbindungen entstehen:

1. $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{Si}(\text{OR})_3$ MG: 552, Si: 10,39%
2. $\begin{array}{l} (\text{RO})_3\text{Si} \\ (\text{RO})_3\text{Si} \end{array} \text{N}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{Si}(\text{OR})_3$ MG: 757, Si: 11,13%
3. $\begin{array}{l} (\text{RO})_3\text{Si} \\ (\text{RO})_3\text{Si} \end{array} \text{N}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \text{Si}(\text{OR})_3 \\ \text{Si}(\text{OR})_3 \end{array}$ MG: 961, Si: 11,68%

und unter Berücksichtigung der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Untersuchungen möglicherweise auch ein Silazin:

4. $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ (IV) MG: 331, Si: 8,47%.

Die Umsetzung erfolgte praktisch so, daß in ätherischer Lösung die beiden Reaktionspartner miteinander zur Reaktion gebracht und mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht wurden. Hierbei entstand ein weißer Niederschlag, der abgetrennt wurde. Nach Abdampfen des Äthers verblieb eine weiße, schmierige Substanz. Bei einem Versuch, diese im Vakuum zu destillieren, stellte sich heraus, daß sich noch unverändertes Tri-isopropoxysiliciumamid im Reaktionsprodukt befand. Der erwähnte weiße Niederschlag wurde als Ammoniumchlorid identifiziert. Seine Entstehung mußte dahingehend gedeutet werden, daß bei der Umsetzung gleichzeitig eine Reaktion auftritt, bei welcher Ammoniak frei wird, das sich seinerseits mit dem Chlorwasserstoff, der aus der Reaktion Amid + Säurechlorid stammt, umsetzt. Da die wiedergewonnene Menge an Amid darauf hindeutete, daß pro Mol Adipinsäurechlorid nur 3 Mol Amid in Reaktion getreten sind, wurde dementsprechend ein neuer Ansatz durchgeführt. Auch hier verblieb als Reaktionsprodukt die schon erwähnte weiße, schmierige Masse, nur mit dem Unterschied, daß sich diesmal kein Amid mehr feststellen ließ. Nach 24stündigem Stehen schied sich aus der weißen Substanz eine ölige Flüssigkeit ab, die durch Zentrifugieren abgetrennt wurde, während die nahezu feste, weiße Substanz unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit im P_2O_5 -Exsiccator zwischen Filterpapier getrocknet wurde.

Das Tri-isopropoxy-cyclotetramethylendiketosilazin(IV) ist eine außerordentlich hydrolysenempfindliche Verbindung, die schon bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit unter Freiwerden von NH_3 in Adipinsäure und Hexa-isopropoxydisilazan zerfällt, das sich unter weiterer Reaktion mit Wasser zu Hexa-isopropoxydisiloxan umsetzt.

Wenn man die in den beiden letzten Abschnitten beschriebenen und diskutierten Synthesen vergleicht, so ergibt sich, daß es sich in beiden Fällen um die grundsätzlich gleiche Reaktion handelt. Im ersten Falle wird der Ringschluß unter Abspaltung von Ammoniak erreicht und man erhält ein Kieselsäurederivat des Hexamethylenimins. Im zweiten Falle erfolgt der Ringschluß unter Abspaltung von Hexa-isopropoxydisilazan und es wird ein Kieselsäurederivat des Adipinimins erhalten. Vorbedingung für die Möglichkeit derartiger Ringsynthesen ist die außerordentlich starke Beweglichkeit des Iminowasserstoffes bei den Atomgruppierungen $-\text{Si}-\text{NH}-\text{C}-$ und $-\text{Si}-\text{NH}-\text{CO}-$. Eindeutig wurde durch die beiden letzten Untersuchungen nachgewiesen, daß bei Verwendung von Kieselsäureesterderivaten der difunktionelle Charakter des Hexamethylenamins und der Adipinsäure keine Voraussetzung für den Aufbau linearpolymerer Produkte darstellt, wie sie in der rein organischen hochpolymeren Chemie in Form der Anilin-Formaldehyd-kondensate oder der Polyamide möglich sind.

Aachen, Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1952.)