

1,3-Bis[(di)alkylamino]-pentamethyldisilazane

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

Von

Ulrich Wannagat² und Rolf Braun³

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Braunschweig

(Eingegangen am 5. Juli 1969)

Die für gezielte Synthesen von Cyclosilazanen wichtigen 1,3-Bis(alkylamino)-pentamethyldisilazane konnten a) durch Umsetzung von 1,3-Dichlorpentamethyldisilazanen mit Alkylaminen (Rk. 5) oder b) durch Umaminierung des aus Dimethyldichlorsilan und Methylamin leicht zugänglichen 1,3-Bis(methylamino)-pentamethyldisilazans mit höheren primären Aminen (Rk. 3) erhalten werden. Die Eigenschaften der erstmalig dargestellten Verbindungen II—XI sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

1,3-Bis-[(di)-alkylamino]-pentamethyl-disilazanes (Silicon-Nitrogen Compounds, LXXXIII)

1,3-Bis(alkylamino)pentamethyldisilazanes, which are important for the synthesis of special cyclotrisilazanes from different building units, could be prepared by reaction of 1,3-dichloropentamethyldisilazanes with alkylamines (equ. 5), or by transamination of 1,3-bis(methylamino)pentamethyldisilazane, which is easily obtained from dimethyldichlorosilane and methylamine, with higher primary amines (equ. 3). The properties of the compounds II—XI, prepared for the first time, may be taken from Table 1.

¹ 82. Mitt.: G. Schirawski und U. Wannagat, Mh. Chem. **100**, 1901 (1969).

² Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig (Germany), Pockelsstr. 4, Inst. für Anorg. Chem. der Techn. Universität.

³ Mit Auszügen aus der Dissertation R. Braun, Techn. Universität Braunschweig 1969.

Tabelle 1. Physikalische Daten und Reaktionsausbeuten der 1,3-Bis[(di)alkylamino]-pentamethyldisilazane R'RN—Sime₂—Nme—Sime₂—NRR'

Lfd. Nr.	R	R'	(di)alkyl	°C	Sdp., Torr	n _D ²⁰	D ₄ ²⁰	MR _L **		MR _E		Darstellung Ausb., % d. Th.	
								ber.	gef.	ber.	gef.	Rk.	
I	H	me	methyl	77—	78	10	1,4435*	61,03	61,23	297,13	296,64		
II	H	et	äthyl	54—	55	0,5	1,4415	71,62	71,55	338,33	336,74	5	72
III	H	n _{pr}	n-propyl	71—	72	0,5	1,4443	80,82	80,84	379,57	377,98	3	75
IV	H	i _{pr}	isopropyl	52—	53	0,2	1,4400	80,82	81,06	379,57	376,74	5	70
V	H	n _{bu}	n-butyl	86—	87	0,5	1,4469	90,10	89,84	420,73	419,20	3	80
VI	H	n ^C ₅ H ₁₁	n-pentyl	112—	114	0,8	1,4494	99,12	98,96	462,05	460,55	3	81
VII	H	n ^C ₆ H ₁₃	n-hexyl	129—	130	0,5	1,4509	106,89	107,50	496,87	501,20	3	59***
VIII	H	CH ₂ ph	benzyl	168—	171	0,9	1,5395	110,54	110,35	545,65	550,50	3	51***
IX	H	C ₆ H ₁₁	cyclohexyl	137—	138	1,0	1,4798	104,36	104,45	505,93	505,80	3	75
X	me	me	dimethyl	85		10	1,4441	71,77	71,27	335,67	337,20	5	83
				44		0,3							
XI	et	et	diäthyl	124—	125	10	1,4525	90,32	90,16	420,70	418,25	5	73

* Lit.⁶: 1,4393. ** MR_L = Molrefraktion nach *Lorentz—Lorenz*, MR_E nach *Eisenlohr*.

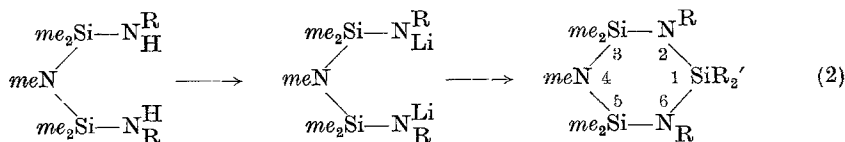
*** Daneben etwa 10—20% der einfach umaminierten Derivate.

1. Einführung

Zur Synthese höhergliedriger Cyclosilazane eignen sich Bausteine des Typs NSiNSiN . Von diesen waren zuvor nur das 1,3-Bis(methylamino)-pentamethyldisilazan, $\text{meNH-Sime}_2\text{-Nme-Sime}_2\text{-NHme}$ (**I**), ferner Derivate mit anderen Organosubstituenten am Si-Atom bekannt⁴⁻⁷. In unserem Arbeitskreis gelang die Darstellung einer großen Zahl von 1,3-Bis(alkylamino)-tetramethyldisilazanen (**A**), und zwar durch Kondensation von Alkylamino-phenoxy-dimethylsilanen mit Natriumamid⁸:

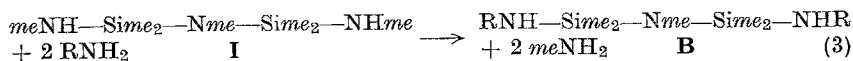


Zur Überführung in höhergliedrige Ringsysteme müssen diese (**A**) zuvor metalliert werden. Erwünscht ist nur die Metallierung der beiden endständigen Alkylaminogruppen, doch scheint die Metallierung bevorzugt an der mittelständigen NH-Gruppe einzusetzen⁹. So galt es, fünfgliedrige NSiNSiN -Bausteine mit methylgeschütztem mittlerem N-Atom (**B**) aufzubauen, um z. B. zu sechsgliedrigen Cyclosilazanen mit variierten Liganden in 2- und 6-Stellung zu gelangen¹⁰:

2. Darstellung der 1,3-Bis[(di)alkylamino]-pentamethyldisilazane (**B**)

Zur Synthese von **B** standen uns zwei Wege zur Verfügung.

Am günstigsten erwies sich die Umaminierung von **I** mit höhersiedenden Aminen, wie sie im Falle einfacher Silylamin/Amin-Wechselwirkungen zuerst von *Larsson* beschrieben wurde⁴:



⁴ E. Larsson und B. Smith, Acta chem. scand. **3**, 487 (1949).

⁵ K. Lienhard und E. G. Rochow, Z. anorg. allgem. Chem. **331**, 307 (1964).

⁶ L. W. Breed und R. L. Elliott, Inorg. Chem. **3**, 1622 (1964).

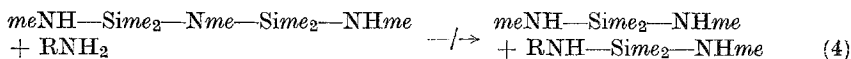
⁷ D. Ya. Zhinkin, E. A. Semenova, L. M. Tartakovskaya, N. V. Markova und K. A. Andrianov, Khim. Geterotsikl. Soed. **1966**, 791.

⁸ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1916 (1965).

⁹ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **99**, 1372 (1968).

¹⁰ U. Wannagat, O. Smrekar und R. Braun, Mh. Chem. **100**, 1916 (1969).

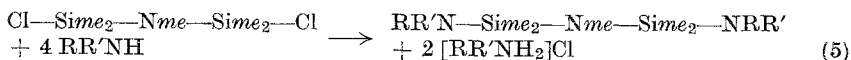
Eine Spaltung an den mittleren SiN-Bindungen, die wir zuerst befürchtet hatten, etwa nach



wurde hierbei nicht beobachtet. Falls überhaupt, tritt sie nur in untergeordnetem Maße auf.

Auf dem Wege über Reaktion (3) gelang die Darstellung einer größeren Zahl von 1,3-Bis(alkylamino)-pentamethyldisilazanen, so mit R = *n*pr (III), *n*bu (IV), *n*C₅H₁₁ (VI)¹¹. Die Ausbeuten lagen bei 75–80%. Sie waren im Falle von R = *n*-Hexyl (VII) und Benzyl (VIII) geringer, da sich in diesem Falle zu 10–20% die nur halb umaminierten Derivate meNH—SiMe₂—Nme—SiMe₂—NHR gebildet hatten. Diese fielen aber nicht in reiner Form an; um ihre Isolierung als definierte Verbindungen haben wir uns nicht mehr bemüht.

Tiefsiedende Amine, wie Äthylamin oder Isopropylamin, ergaben erwartungsgemäß nur einen unvollkommenen Austausch. Auch sekundäre oder sterisch gehinderte primäre Amine (wie tert. Butylamin) reagierten nicht im Sinne der Umaminierung. Hier konnten die entsprechenden Derivate von B über das leicht darstellbare 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan^{12, 13} gemäß Reaktion (5) gewonnen werden:



Die Ausbeuten lagen auch in diesem Verfahren bei 70–80%.

3. Physikalische und chemische Eigenschaften der 1,3-Bis-[(di)alkylamino]-pentamethyldisilazane

Die Verbindungen der Stoffklasse B sind wasserklare, farblose, bei höheren Molekulargewichten ölige bis leicht viskose Flüssigkeiten. Sie lassen sich bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren. Gegenüber Luftfeuchtigkeit sind sie weitgehend beständig, doch riechen sie nach dem freien Amin der endständigen Gruppe. Bei längerem Stehen an der Luft tritt allmähliche Zersetzung unter Bildung von Siloxanen und den freien Aminen ein. Mit gebräuchlichen inerten organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Benzol, Äther, Tetrahydrofuran, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mischen sie sich in jedem Verhältnis.

¹¹ me = Methyl, et = Äthyl, *n*pr = *n*-Propyl, *n*bu = *n*-Butyl, ph = Phenyl.

¹² U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. organomet. Chem. **7**, 203 (1967).

¹³ U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, Mh. Chem., in Vorbereitung.

Tabelle 2. Analysendaten der 1,3-Bis[(di)alkylaminol]pentamethyldisilazane

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew.*		%C		%H		%N		%Si	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
II	C ₉ H ₂₇ N ₃ Si ₂	233,51	230	46,29	46,91	11,65	12,22	17,99	17,90	24,07	24,07
III	C ₁₁ H ₃₁ N ₃ Si ₂	261,56	258	50,51	50,40	11,95	11,86	16,07	16,25	21,47	22,13
IV	C ₁₁ H ₃₁ N ₃ Si ₂	261,56	255	50,51	49,56	11,95	11,99	16,07	15,98	21,47	21,58
V	C ₁₃ H ₃₅ N ₃ Si ₂	289,62	283	53,91	53,48	12,18	12,16	14,51	14,53	19,40	19,62
VI	C ₁₅ H ₃₉ N ₃ Si ₂	317,66	320	56,72	57,68	12,37	12,63	13,23	12,98	17,68	16,50
VII	C ₁₇ H ₄₃ N ₃ Si ₂	345,72	355	59,06	59,00	12,54	13,08	12,15	12,12	16,25	17,02
VIII	C ₁₉ H ₄₇ N ₃ Si ₂	373,88	356	63,80	63,68	8,74	8,61	11,75	11,14	15,71	16,32
IX	C ₁₇ H ₃₉ N ₃ Si ₂	341,64	348	59,77	60,26	11,50	11,56	12,30	12,25	16,43	16,75
X	C ₉ H ₂₇ N ₃ Si ₂	233,51	231	46,29	46,22	11,65	11,51	17,99	17,73	24,07	24,17
XI	C ₁₃ H ₃₅ N ₃ Si ₂	289,62	286	53,91	54,20	12,18	12,14	14,51	14,61	19,40	18,49

* Ebullioskopisch in Äther.

Die physikalischen Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 niedergelegt. Die Molrefraktionen nach *Lorentz—Lorenz* sowie nach *Eisenlohr* stimmen in den aus den Bindungsinkrementen berechneten und den über Dichte und Brechungsindex gefundenen Werten ausgezeichnet überein und bestätigen somit die angegebenen Zusammensetzungen.

Von den Verbindungen **I**, **II**, **IV**, **X** und **XI** wurden die IR-Spektren im Bereich 200—4000 cm^{-1} aufgenommen. In allen Fällen treten sowohl die charakteristischen Frequenzen der Gruppen R und R' als auch jene des $\text{me}_2\text{Si—Nme—Sime}_2$ -Gerüsts auf. Soweit nicht von inneren RR'N-Schwingungen überlagert, liegt — wie auch in allen anderen acyclischen Pentamethyldisilazan-Derivaten — bei ca. 910 cm^{-1} eine starke Bande („ $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ “).

Experimenteller Teil

Darstellung der Ausgangsstoffe

Das zuvor mehrfach in der Literatur beschriebene 1,3-Bis(methylamino)-pentamethyldisilazan (**I**) wurde aus Dimethyldichlorsilan und Methylamin dargestellt⁴⁻⁷. Eine Empfehlung, zur Ausbeuteverbesserung das ausgefallene Methylammoniumchlorid nicht abzufiltrieren, sondern mit Wasser vom pH 8—9 wegzulösen¹⁴, bewährte sich nicht. Neben dem mit 64% anfallenden (**I**) fanden sich 8% Bis(methylamino)dimethylsilan und 10% Nonamethylcyclotrisilazan.

1,3-Dichlorpentamethyldisilazan ließ sich bei der Darstellung nach *Wannagat et al.*^{12, 13} durch Spaltung von 0,2 Mol Nonamethylcyclotrisilazan mit 0,4 Mol Dimethyldichlorsilan gewinnen (Ausb. von 45%); daneben waren 30% 1,5-Dichloroktamethyltrisilazan entstanden.

Darstellung der Bis[(di)alkylamino]-pentamethyldisilazane (B)

a) 0,1 Mol (20 g) 1,3-Bis(methylamino)-pentamethyldisilazan (**I**) werden mit der drei- bis vierfachen Menge des primären Amins 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei ist das freigesetzte Methylamin nach etwa 4—5 Stdn. entwichen. Anschließend wird der Überschuß des freien Amins abdestilliert und das verbliebene Rohprodukt 2mal über eine Widmerkolonne im Vak. fraktioniert destilliert.

b) Zu 0,1 Mol (**I**), gelöst in 700 ml *P.Ä.* (35/75°), läßt man langsam das prim. oder sek. Amin eintropfen (bzw. Äthylamin einleiten), bis die Reaktion alkalisch geworden ist, und kocht weitere 3 Stdn. unter Rühren und Rückfluß, wobei man gegen Ende noch einmal 10 g Amin zutropft. Das ausgefallene Aminhydrochlorid wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vak. 2mal fraktioniert destilliert.

Über die Ausb. der einzelnen Verbindungen (**II** bis **XI**) orientiert Tab. 1; Analysen in Tab. 2.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Jonas, Farbenfabriken Bayer-Leverkusen, für die Bereitstellung von Dimethyldichlorsilan.

¹⁴ E. Bogusch, Dissertation Techn. Hochschule Graz 1966.