

Zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Bis(organylamino)silane

Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 154. Mitt.¹

Ulrich Wannagat* und Siegbert Klemke²

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 18. Dezember 1978. Angenommen 22. Dezember 1978)

Preparation of Asymmetrically Substituted Bis(organylamino)silanes

The title compounds $R_2Si(NHR^1)(NHR^2)$ (**B**) were prepared according to Equ. (2) and (3) and via formerly unknown diphenyl-chloro-organylamino-silanes (**A**) as intermediates. The complex course of formation of **B** in competition with $R_2Si(NHR^1)_2$ (**C**) and $R_2Si(NHR^2)_2$ (**D**) (Scheme 1, Equ. (4)–(7), Table 2) was investigated in detail. Results of thermal rearrangement of **B** are given in Table 5. Five novel **A** and six novel **B** compounds are confirmed by properties, elemental and structural data (Tables 1, 3 and 4).

[*Keywords: Diphenyl-chloro-organylamino-silanes; Silanes, asymmetrically substituted bis(organylamino)—; Thermal rearrangement, silanes*]

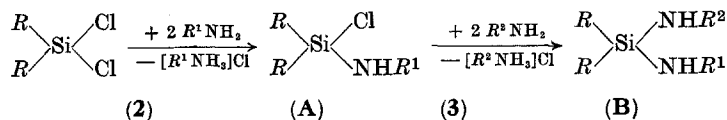
1. Einführung

Auf dem Wege zur Darstellung von Cyclodisilazanen mit verschiedenen Liganden an jedem Ringglied³ stellten wir fest, daß Bis(organylamino)silane mit zwei verschiedenen Organylsubstituenten noch nicht beschrieben worden waren. Wir untersuchten sie daher näher, vor allem, um Erfahrungen über den eventuellen Austausch der Organylaminogruppen



bei thermischer Belastung zu sammeln.

Die Darstellung der Bis(organylamino)silane (**B**) erfolgte über die Chlororganylamino-silane (**A**) gemäß Rkk. (2), (3):



<i>R</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>me</i>	<i>me</i>		<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i> *
<i>R</i> ¹	<i>me</i>	<i>et</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>chx</i>	<i>bz</i>	<i>chx</i>	<i>bz</i>		<i>bz</i>	<i>chx</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>bz</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>chx</i>
<i>R</i> ²								<i>et</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>i</i> <i>pr</i>		<i>et</i>		<i>et</i>

A	1	2	3	4	5	6	7	B	1	2	3	4	5	6
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

2. Diphenyl-chlor-organylamino-silane (**A 1**—**A 5**)

Während Dimethyl-chlor-organylamino-silane wie **A 6** und **A 7** bereits gut untersucht waren⁴, fehlten Angaben über entsprechende Diphenyl-Derivate. Sie ließen sich in den Verbindungen **A 1** bis **A 5** ohne Schwierigkeiten gemäß Rk. (2) durch Zutropfen des Amins zum Chlorsilan in guten bis sehr guten Ausbeuten (vgl. Tab. 1) darstellen. Lediglich im Falle des Benzylamins hatte sich gebildetes **A 5** bei der destillativen Aufarbeitung in starkem Maße unter Bildung von Bis-(benzylamino)diphenylsilan zersetzt, so daß die Reinausbeute nur noch bei 50% lag, während im Rohprodukt 85% **A 5** nachgewiesen werden konnten. In **A 1** und **A 2** war das Cl unterhalb — 30 °C so unbeweglich, daß selbst bei umgekehrtem Zutropfen des Chlorsilans zum Alkylamin ausschließlich das Mono-alkylamino-silan entstand.

A 1—**3** sind farblose Flüssigkeiten, **A 4**—**5** kristallisieren nach der Destillation (Kühlschrank). Infolge der beiden Phenylgruppen liegen die Siedepunkte selbst im Feinvakuum relativ hoch, doch werden dabei keine Selbstzersetzungen wie im Falle der Dimethylchloralkylamino-silane⁵ beobachtet. Allerdings beginnen sich in kondensierter Phase **A 1** (allmählich), **A 2** und **A 3** (etwas langsamer) ebenfalls zu zersetzen. **A 1**—**5** lösen sich gut in inerten organischen Lösungsmitteln wie Petrolether, Benzol, Methylenchlorid. Sie sind erwartungsgemäß recht empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Die physikalischen Daten der **A** sind aus Tab. 1 zu ersehen. Ihre Zusammensetzung wurde durch Elementaranalysen, Molmassebestimmungen (Tab. 3) und Molfraktionen (Tab. 1) abgesichert, ihre Struktur über Protonenresonanz-

* Abkürzungen gemäß Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Silicium Teil C: *me* = CH₃, *et* = C₂H₅, *i**pr* = CH(CH₃)₂, *chx* = CH(CH₂)₅, *bz* = CH₂C₆H₅, *ph* = C₆H₅.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Diphenylchlororganylamino-silane $ph_2ClSiNHR$ (A) und der Bis(organylamino)-silane $R_2Si(NHR^1)(NHR^2)$ (B)

Lfd. Nr.	R	R ¹	R ²	Schmp., [°C]	Sdp., [°C]	[Torr]	n_D^{20}	D_4^{20} [g·ml ⁻¹]	MR_L^* ber.	MR_L^* gef.	MR_E ber.	MR_E gef.	Rk.	Ausbeute %
A 1	me				108	0,2	1,5788	1,1321	72,67	72,72	390,7	391,2	(2 a)	75
2	et				120	0,5	1,5688	1,1098	77,31	77,27	411,3	410,8	(2 a)	78
3	i _{pr}				116	0,1	1,5584	1,0856	81,95	81,97	431,9	429,9	(2 b)	79
4	chx			28	142	0,1							(2 b)	90
5	bz			30	174	0,3							(2 b)	53
B 1	me	bz	et		98	4	1,4938	0,9297	65,11	65,23	313,4	311,3	(2), (3 b)	42
2	me	bz	i _{pr}		105	4,5	1,4892	0,9173	69,75	70,00	334,0	331,2	(2), (3 b)	30
3	me	chx	i _{pr}		71	2,5	1,4532	0,8672	66,56	66,86	314,7	311,6	(2), (3 b)	31
4	ph	bz	et	26	164	0,08							(2), (3 b)	75
5	ph	bz	i _{pr}	31	156	0,01							(2), (3 b)	55
6	ph	chx	et		149	0,1	1,5576	1,0261	101,8	101,9	507,8	505,5	(2), (3 b)	60

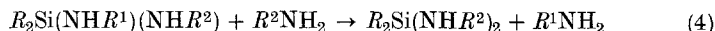
* MR_L Molrefraktion nach Lorentz-Lorentz, MR_E Molrefraktion nach Eisenlohr.

spektren (Tab. 4) wie Massenspektren (Tab. 3) bestätigt. Die Basispeaks BP leiten sich ab bei **A 2** aus M^+ minus CH_3 bzw. minus NHet , bei **A 3** aus M^+ minus CH_3 , bei **A 4** aus M^+ minus $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H})$, bei **A 5** aus M^+ minus Cl Si NH bz.

3. Zur Darstellung unsymmetrisch organylsubstituierter Bis(organyl-amino)silane (**B**)

Die Darstellung der Titelverbindungen auf dem allgemeinen Weg der Reaktionen (2), (3) wurde von uns vielfältig modifiziert:

a) Man geht von $R_2\text{SiCl}_2$ aus, isoliert **A** und setzt dieses weiter mit $R^2\text{NH}_2$ um, wobei $R^1\text{NH}_2$ stets höher siedend als $R^2\text{NH}_2$ gewählt wurde, um eventuelle Umaminierungen nach

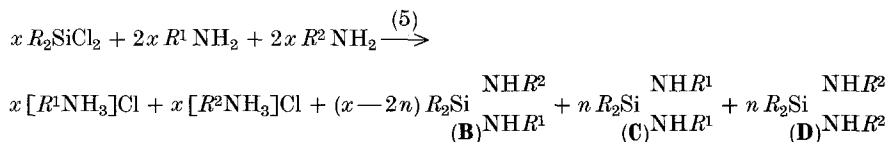


bei thermischen Belastungen zu vermeiden.

b) Man geht wieder von $R_2\text{SiCl}_2$ aus und läßt wie bei a) primär **A** entstehen, isoliert dieses aber nicht, sondern setzt nach Abfiltrieren des $[\text{R}^1\text{NH}_3]\text{Cl}$ direkt weiter mit $R^2\text{NH}_2$ um. Es war hierbei abzuwägen, in welchem Maße die Verluste bei der Isolierung von **A** gegen Störungen durch das Mitschleppen von Nebenprodukten aus Rk. (2) wettgemacht wurden.

c) In der Annahme, daß $R^1\text{NH}_2$ und $R^2\text{NH}_2$ nahezu gleich schnell mit $R_2\text{SiCl}_2$ wie auch mit $R_2\text{SiCl}(\text{NHR})$ reagieren würden, schien die Durchführung der Reaktionen (2) und (3) in einem Schritt durch Umsetzung von $R_2\text{SiCl}_2$ mit einem Gemisch von $R^1\text{NH}_2$ und $R^2\text{NH}_2$ prüfenswert. Sie erwies sich aber als ungeeignet in Konkurrenz zu a) und b).

Die über b) erzielten Ausbeuten sind in Tab. 1 enthalten. Während die Phenylderivate **B 4—6** in guter Ausbeute (55—75%) entstanden, waren sie für die Methylderivate **B 1—3** mit 30—40% bestenfalls befriedigend. Hier trat offensichtlich primär gebildetes **A** mit noch vorhandenem me_2SiCl_2 in Konkurrenz um zutropfendes $R^1\text{NH}_2$, während sich das Cl in $\text{ph}_2\text{SiCl-NHR}^1$ als weit weniger reaktionsfreudig erwies. Die verwickelten Reaktionsverhältnisse, die sich in Gleichung (5) zusammenfassen lassen



gehen aus Schema 1 etwas anschaulicher hervor.

Schema 1. Haupt- und Nebenreaktionen auf dem Wege zu unsymmetrisch organylsubstituierten Bis(organylamino)silanen (**B**)

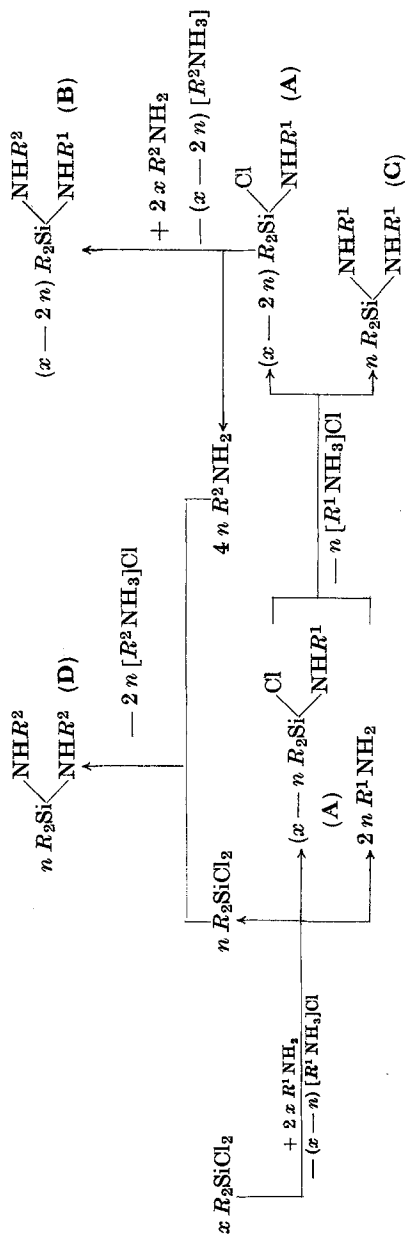
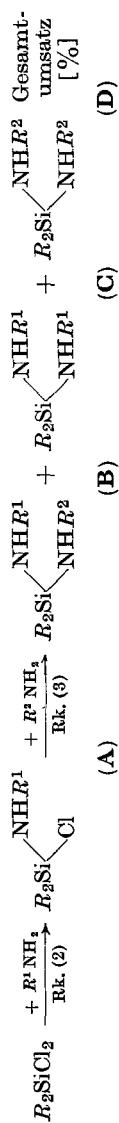


Tabelle 2. Reaktionsausbeuten bei der Darstellung unsymmetrisch substituierter Bis(organylamino)silane (in %, bezogen auf eingesetztes Si; Produktverhältnis der isolierten Verbindungen in eckigen Klammern)



Methode	R =	R ¹ =	nicht isoliert	R ² =					
1 b	me	chx		<i>i</i> pr	31 [44]	20 [29]	19 [27]	70	
2 b	me	bz		el	42 [58]	18 [25]	12 [17]	72	
3 c	me	bz/el			9 [13]	56 [81]	4 [6]	69	
4 b	me	el		bz	6 [7]	13 [15]	69 [78]	88	
			isoliert		Rk. (3)	gesamt α β			
5 a	me	chx	77	<i>i</i> pr	49	38	31		
6 a	ph	chx	90	el	83	75	60		
7 a	ph	bz	53	<i>i</i> pr	81	43	55		
			85*						

* Rohprodukt.

Tabelle 3. Elementaranalytische Daten der Diphenylchlororganylaminosilane (A) und der Bis(organylamino)silane (B)

Lfd. Nr.	Summenformel	Molmasse		M ⁺	BP	%C		%H		%N		%Si		%Cl	
		ber.	gef.			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
A 1	C ₁₃ H ₁₄ NSiCl	247,80	232 ^a	247 ^c	247 ^c	63,01	62,87	5,70	6,17	5,65	6,09	11,33	10,82	14,31	14,11
2	C ₁₄ H ₁₆ NSiCl	261,83	252	261	246	64,22	63,17	6,16	6,32	5,35	5,13	10,73	10,73	13,54	13,36
					217										
3	C ₁₅ H ₁₈ NSiCl	275,86	261	275	260	65,31	65,43	6,58	6,78	5,08	5,10	10,18	9,51	12,85	12,96
4	C ₁₈ H ₂₂ NSiCl	315,92	309	315	272	68,44	68,01	7,02	7,01	4,43	4,73	8,89	8,86	11,22	11,23
5	C ₁₉ H ₁₈ NSiCl	323,90	314	323	154	70,46	69,47	5,60	5,56	4,32	4,51	8,67	8,74	10,95	11,27
B 1	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ Si	208,38	207 ^b	208	148	63,40	62,90	9,67	9,27	13,44	13,09	13,48	13,04		
2	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ Si	222,41	226	222	106	64,80	64,28	9,97	9,79	12,60	12,51	12,63	12,45		
3	C ₁₁ H ₂₆ N ₂ Si	214,43	210	214	171	61,62	60,73	12,22	11,91	13,06	13,01	13,10	12,26		
4	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ Si	332,53	325	332	332	75,85	76,16	7,28	7,39	8,42	8,65	8,45	8,05		
5	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ Si	346,55	349	346	346	76,25	76,06	7,56	7,30	8,08	8,14	8,10	8,19		
6	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ Si	324,55	323	324	324	74,02	73,77	8,70	8,66	8,63	8,45	8,65	8,31		

^a Alle A ebullioskop. in Benzol; ^b alle B ebullioskop. in Diethylether; ^c massenspektroskopisch.

Tabelle 4. Protonenresonanzspektren der $Ph_2ClSiNHR$ (A)(Chemische Verschiebungen in τ [ppm], relative Intensitäten in Klammern, konstanten in

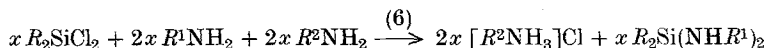
Lfd. Nr.	R	R ¹	R ²	Lösungs- mittel	C ₆ H ₅		
A 1	<i>me</i>			CH ₂ Cl ₂ /CCl ₄	2,02—2,62	2 M	(10)
2	<i>et</i>			CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	1,95—2,68	2 M	(10)
3	<i>i</i> <i>pr</i>			CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	1,93—2,65	2 M	(10)
4	<i>ch</i> <i>x</i>			CDCl ₃ / <i>TMS</i>	2,06—2,77	2 M	(10)
5	<i>bz</i>			CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	2,05—2,88	2 M + S	(15)
B 1	<i>me</i>	<i>bz</i>	<i>et</i>	CH ₂ Cl ₂	2,65	S	(5)
2	<i>me</i>	<i>bz</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	CH ₂ Cl ₂	2,60	S	(5)
3	<i>me</i>	<i>ch</i> <i>x</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	CH ₂ Cl ₂			
4	<i>ph</i>	<i>bz</i>	<i>et</i>	CH ₂ Cl ₂	1,88—2,68	2 M + S	(15)
5	<i>ph</i>	<i>bz</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	CH ₂ Cl ₂	2,15—2,88	2 M + S	(15)
6	<i>ph</i>	<i>ch</i> <i>x</i>	<i>et</i>	CH ₂ Cl ₂	1,75—2,48	2 M	(10)

Reagiert von eingesetzten $x R_2SiCl_2$ ein Anteil n mit primär zugetropften $2x R^1NH_2$ über $(x - n)$ **A** zu $n R_2Si(NHR^1)_2$ (**C**), so setzen sich die verbleibenden $(x - 2n)$ **A** und $n R_2SiCl_2$ mit den sekundär zugetropften $2x R^2NH_2$ zu $(x - 2n) R_2Si(NHR^1)(NHR^2)$ (**B**) und $n R_2Si(NHR^2)_2$ (**D**) weiter um. Ist n im Verhältnis zu x klein, darf man eine hohe Ausbeute an unsymmetrisch substituiertem Bis(organylamino)silan **B** erwarten. Stets aber sollte eine annähernd äquimolare Bildung von **C** und **D** auftreten. Dies ließ sich in großen Zügen bei Versuchen, in denen auch **C** und **D** isoliert wurden, bestätigen. Im Hinblick auf den Gesamtumsatz ergibt sich — aus den Klammerwerten — der Tab. 2, daß im Beispiel 1 n/x etwa 0,30, im Beispiel 2 etwa 0,25 gewesen sein muß.

Die Verhältnisse sind jedoch offensichtlich noch verwickelter.

So lag die Gesamtausbeute an **B**, **C** und **D** (für $R = me$) in der Regel nur bei 70% (Tab. 2). Neben den nicht vermeidbaren mechanischen Aufarbeitungsverlusten müssen weitere Nebenreaktionen aufgetreten sein, etwa infolge Kondensationsreaktionen der **A** zu Disilazanen.

So zeigte sich weiterhin aus Beispiel 3 (Tab. 2), daß ein nach Methode c) eingesetztes Gemisch von R^1NH_2/R^2NH_2 — zumindest im Falle $C_6H_5CH_2NH_2/CH_3CH_2NH_2$ — für die Darstellung von **B** indiskutabel ist: hier hatte offensichtlich das gesamte *et*NH₂ allein als HCl-Fänger gedient und die Gesamtausbeute statt nach Rk. (5) in Richtung der Rk. (6) gelenkt ($R^1 = bz$, $R^2 = et$):

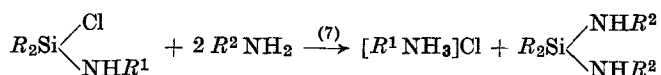


und der $R_2\text{Si}(\text{NHR}^1)(\text{NHR}^2)$ (**B**)

Lösungsmittel zugleich innerer Standard; *, • mit Angabe der Kopplungs-
letzter Spalte)

N—CH-	C—CH ₃		NH C—CH ₂ —C	Si—CH ₃	<i>J</i> _{HCH} [Hz]
7,23	D* (3)		8,22—8,72	(1)	6
6,68—7,25	M* (2)	8,78 T* (3)	8,08—8,55	(1)	7
6,35—6,98	M* (1)	8,72 D* (6)	8,12—8,58	(1)	6
7,00—7,53	M (1)		7,83—9,20	M (11)	
5,82	D* (2)		7,78—8,28	(1)	7
7,17	Q* (2)	8,92 T* (3)	9,05—9,35	(2)	9,92 S (6)
6,00	S (2)				7
5,93	S (2)	8,83 D* (6)	9,00—9,35	(2)	9,85 S (6)
6,55—7,05	M (1)				7
6,70—7,20	M (1)	9,00 D* (6)	9,40—9,75	(2)	10,00 S (6)
7,20—7,65	M (1)		8,05—9,10	M (10)	6
5,62	D• (2)	8,68 T* (3)	7,92—8,38	(2)	7*
6,52—7,08	M (2)				8•
5,83	D• (2)	8,87 D* (6)	8,15—8,50	(2)	6*
6,48—7,05	M (1)				8•
6,40—7,10	M (3)	8,53 T* (3)	7,50—8,70	M (12)	7

Aber selbst die getrennte Zugabe von $R^1\text{NH}_2$ und $R^2\text{NH}_2$ kann zu Störungen führen, wie es Beispiel 4 zeigt. Hier hatte — $R^1 = et$, $R^2 = bz$ — das im ersten Schritt gebildete **A** mit $R^2\text{NH}_2$ hauptsächlich im Sinne der Gleichung (7) reagiert:



Offensichtlich ist die Bildung des $[et\text{NH}_3]\text{Cl}$ so sehr gegenüber der des $[bz\text{NH}_3]\text{Cl}$ bevorzugt, daß selbst die $et\text{NH}$ -Gruppe aus $R_2\text{SiCl}(\text{NH}et)$ gegen eine $bz\text{NH}$ -Gruppe ersetzt wird. Nicht so sehr thermische Austauschreaktionen — wie zuerst angenommen — als vielmehr Basizitätsunterschiede der Organylamine scheinen eine lenkende Funktion in der Bildung oder Nichtbildung von **B** auszuüben.

Die Überführung der isolierten **A** in **B** (Methode a) verlief im Falle der $R = me$ -Derivate mit guter, der $R = ph$ -Derivate mit sehr guter Ausbeute, zumindest in den untersuchten Fällen. In allen Beispielen 5—7 der Tab. 2 sind die Gesamtausbeuten an **B**, von $R_2\text{SiCl}_2$ ausgehend, in diesen Fällen ($= \alpha$) etwa um den Faktor 1,2—1,3 höher als ohne Isolierung des **A** ($= \beta$). So scheint Methode a) für die Isolierung von **B** die am wenigsten störanfällige zu sein und auch die höchsten Ausbeuten zu erbringen, allerdings um den Preis zusätzlicher mechanischer Opera-

tionen. Methode b) und vor allem c) sind verwickelt und nicht leicht zu steuern. Die mitgeteilten Untersuchungsergebnisse können den Gesamtkomplex der Reaktionsmöglichkeiten nur teilweise abdecken und aufhellen.

4. Eigenschaften der unsymmetrischen Bis(organylamino)silane (**B**)

Alle dargestellten **B** sind im Feinvakuum destillierbar. **B 1—3**, **6** liegen danach als farblose Flüssigkeiten vor, während **B 4** und **B 5** auskristallisieren, doch liegt ihr Schmelzpunkt nur wenig oberhalb Raumtemperatur.

Tabelle 5. Zur thermischen Dismutation der unsymmetrisch substituierten Bis-(organylamino)silane

$$2 \text{ me}_2\text{Si} \begin{matrix} \swarrow \text{NHR}^1 \\ \searrow \text{NHR}^2 \end{matrix} \xrightarrow{\Delta} \text{me}_2\text{Si} \begin{matrix} \swarrow \text{NHR}^1 \\ \searrow \text{NHR}^1 \end{matrix} + \text{me}_2\text{Si} \begin{matrix} \swarrow \text{NHR}^2 \\ \searrow \text{NHR}^2 \end{matrix} \quad (8)$$

(B) (C) (D)

Rk.	R ¹	R ²	Temp. [°C]	B	isoliert (%) C	D	Verlust (%)
(8 a)	<i>et</i>	<i>bz</i>	210	55	14	19	12
(8 b)	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>chx</i>	180	61	13	15	11
(8 c)	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>chx</i>	180	58	16	17	9

Um zu erkennen, ob beim Erhitzen Dismutation in die symmetrischen Produkte **C** und **D** erfolgt, wurden **B 1** und **B 3** 4 h lang auf Temperaturen nahe 200 °C erhitzt, im Beispiel 8 c in Gegenwart von etwas [*chx*NH₃]Cl als Katalysator.

Aus Tab. 5 geht hervor, daß unter diesen Bedingungen rund ein Drittel des ursprünglichen unsymmetrischen Bis(organylamino)silans im Sinne der Rk. (8) dismutierte, wobei die Anwesenheit von Organylammoniumchlorid keinen erkennbaren Einfluß hatte. Somit sind bei der destillativen Reinigung von **B** nur unwesentliche Verluste durch Dismutation zu befürchten und die Anteile an **C** und **D** bei der Darstellung gemäß Rk. (5) ganz wesentlich durch die in Schema 1 aufgezeigten Reaktionsschritte bedingt.

Alle dargestellten **B** lösen sich gut in gebräuchlichen inerten organischen Lösungsmitteln. **B 1—3** sind etwas hydrolyseempfindlich und riechen aminartig, **B 4—6** dagegen kaum. Die physikalischen Daten von **B** sind Tab. 1, die elementaranalytischen Tab. 3, die struktura-

lytischen Tab. 4 zu entnehmen. Sie sind in vollem Einklang mit den vorgeschlagenen Verbindungen.

Die Basispeaks im Massenspektrum können (versuchsweise) abgeleitet werden aus **B 1**: $M^+ - (\text{CH}_3 + \text{H} + \text{NHet})$, **B 2**: NHbz^+ , **B 3**: $M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, **B 4—6**: M^+ .

5. Experimenteller Teil

Diphenyl-chlor-organylamino-silane (A)

Rk. (2 a): Für **A 1** und **A 2** tropfen langsam 0,25 mol (63,3 g) Diphenyldichlorsilan, in 100 ml Petrolether (50/70 °C) (= *PE*) gelöst, zu einer auf — 50 °C bzw. — 30 °C gekühlten Lösung von 0,5 mol Methylamin (15,5 g) bzw. Ethylamin (22,5 g) in 500 ml *PE*. Schon nach den ersten Tropfen fällt Alkylammoniumchlorid aus. Man rührt nach beendeter Zugabe 18 h bei Raumtemperatur weiter, filtriert unter N_2 im geschlossenen System, wäscht den quantitativ erhaltenen Niederschlag mit *PE* nach, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab, destilliert den Rückstand zweimal fraktionierend im Feinvakuum über eine *Vigreux*-Kolonne und erhält so 46,5 g (75%) **A 1** bzw. 50,7 g (78%) **A 2**.

Rk. (2 b): Zur Darstellung von **A 3—5** tropfen im umgekehrter Folge zu Rk. (2 a) 0,5 mol Organylamin (29,6 g Isopropyl-, 49,6 g Cyclohexyl- bzw. 53,6 g Benzylamin) zu 0,25 mol Diphenyldichlorsilan in 500 ml *PE* bei 20 °C. Nach beendeter Zugabe erwärmt man zuerst kurz zum Sieden und verfährt dann wie bei Rk. (2 a) weiter.

Es fielen so an: 54,5 g (79%) **A 3**, 71,1 g (90%) **A 4** und 43,0 g (53%) **A 5**. Im Falle **A 5** konnten aus dem Rückstand der Feinvakuumdestillation durch Umkristallisation aus *PE* 19,7 g (20%) des Bis(benzylamino)diphenylsilans, Schmp. 69 °C, gewonnen werden.

Unsymmetrische Bis(organylamino)-dimethylsilane (B 1—3)

Rkk. (2)/(3), Meth. (b):

Zu 0,5 mol (64,5 g) Dimethyldichlorsilan in 600—700 ml *PE* tropfen bei 20 °C 1 mol $R^1\text{NH}_2$ (100 g Cyclohexyl- bzw. 107,2 g Benzylamin). Man rührt 16 h, filtriert vom Hydrochlorid ab, kühlt auf 0 °C und tropft unter Rühren aus einem mit Kühlmantel versehenen Tropftrichter 1 mol vorgekühltes $R^2\text{NH}_2$ [45,1 g (— 30 °C) Ethyl-, 59,1 g (— 15 °C) Isopropylamin] hinzu. Erneut wird 16 h weitergerührt, *PE* abgezogen und der verbleibende Rückstand im Ölpumpenvakuum frakt. destilliert. Es fielen so an: **B 1** 43,8 g (42%), **B 2** 33,4 g (30%), **B 3** 33,3 g (31%). Im Verlauf der frakt. Destillation konnten jeweils das tiefer siedende $\text{me}_2\text{Si}(\text{NHR}^2)_2$ und das höher siedende $\text{me}_2\text{Si}(\text{NHR}^1)_2$ abgetrennt werden.

Rk. (3), Meth. (a):

1 mol (59,1 g) Isopropylamin tropft zu einer auf — 10 °C gekühlten Lösung von 0,5 mol (95,9 g) **A 6** (Ref.⁴). Nach analoger Aufarbeitung wie oben erhält man 52,5 g (49%) **B 3**.

Unsymmetrische Bis(organylamino)-diphenylsilane (B 4—6)

Rkk. (2)/(3), Meth. (b):

Die durch Zutropfen von 1 mol $R^1\text{NH}_2$ (100 g Cyclohexyl- bzw. 107,2 g Benzylamin) zu 0,5 mol (126,6 g) Diphenyldichlorsilan in 600 ml *PE* bei 20 °C

erhaltene, etwa 1 h zum Rückfluß erhitzte, danach 16 h gerührte und vom Hydrochlorid filtrierte Lösung von **A** wird in einem zweiten Reaktionsschritt langsam zu auf -20°C vorgekühltem Ethylamin (1 mol; 45,1 g) getropft, auf 20°C erwärmt, 16 h weitergerührt, filtriert, vom *PE* befreit und im Feinvakuum frakt. destilliert. Ausb. 125,3 g (75%) **B 4** bzw. 97 g (60%) **B 6**.

Zur Darstellung von **B 5** läßt man 1 mol (59,1 g) Isopropylamin bei 0°C zu der wie oben gewonnenen Lösung von **A** tropfen und arbeitet analog auf. Ausb. 95,3 g (55%) **B 5**.

Rk. (3), Meth. (a):

7,7 g (0,13 mol) Isopropylamin in 100 ml *PE* tropfen bei 20°C zu 20 g (0,062 mol) **A 5** in 300 ml *PE*. Ausbeute an **B 5** nach üblicher Aufarbeitung: 17,3 g (81%).

20 g (0,063 mol) **A 4** in 100 ml *PE* tropfen zu einer auf -30°C gehaltenen Lösung von 5,9 g (0,13 mol) Ethylamin in 300 ml *PE*. Ausb. an **B 6** nach üblicher Aufarbeitung: 17,0 g (83%).

Dank

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln und der Bayer AG für die Bereitstellung von Chlorsilanen.

Literatur

- ¹ 153. Mitt.: U. Wannagat und G. Eisele, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- ² Mit Auszügen aus der Dissertation S. Klemke, Techn. Univ. Braunschweig 1978.
- ³ U. Wannagat und S. Klemke, Mh. Chem. **110**, 1089 (1979).
- ⁴ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1889 (1965).
- ⁵ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1895 (1965).