

Über die Si—N-Bindung. XIII<sup>1)</sup>

## Darstellung und Eigenschaften von Amino-acyloxy-silanen

VON KLAUS RÜHLMANN und MARGA MANSFELD

*Professor Wolfgang Langenbeck zum 65. Geburtstage gewidmet*

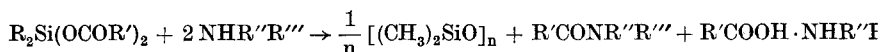
### Inhaltsübersicht

Durch die Umsetzung von Dialkyldiacyloxysilanen mit Aminen, von Dialkyldian-silanen mit Säuren, von Dialkylaminochlorsilanen mit Alkalisalzen von Säuren und Dialkyldiacyloxysilanen mit Dialkyldiaminosilanen werden Dialkylaminoacyloxysilan halten, die hydrolytisch zu Ammoniumsalzen und Polysiloxanen, thermisch zu Amiden Polysiloxanen zerfallen.

Untersuchungen über die Aminolyse von Acyloxysilanen<sup>2)</sup> führten k-lich zur Darstellung eines ersten Vertreters der bisher noch nicht besch-benen<sup>3)</sup> Aminoacyloxysilane (A). Eine soeben erschienene Veröffentlich-ung von SCHMIDT und WIEBER<sup>4)</sup> über ein aus Anthranilsäure und Dimethy-chlorsilan gewonnenes cyclisches A, gibt uns Veranlassung, nun über ei-weitere präparative Erfahrungen bei der Synthese von A zu berichten.

Die ursprünglich angewendete Darstellungsweise<sup>2)</sup> aus Dialkyldiacyl-silanen und Aminen (Methode I) führte nur bei wenigen Aminen und a-dann nur bei tiefen Temperaturen zur Bildung der gewünschten A.

$R_2Si(OCOR')_2 + 2NHR''R''' \rightarrow R_2Si(OCOR')(NR''R''') + R'COOH \cdot NHR''R'''$ .  
Meist, bei höheren Temperaturen stets, wurden statt dessen Siloxane, S-und Amide entsprechend Gl. (2) gebildet.



Häufig wurden beide Reaktionswege beschriftet und destillativ sch-trennbare Gemische von A, Siloxanen, Amiden und Salzen erhalten.

<sup>1)</sup> 12. Mitt.: K. RÜHLMANN u. K. LEHMANN, Liebigs Ann. Chem. **657**, 1 (1962).

<sup>2)</sup> K. RÜHLMANN, J. prakt. Chemie (4) **16**, 172 (1962).

<sup>3)</sup> Ju. K. JURJEV u. S. W. BELJAKOWA, Fortschr. Chemie UdSSR **29**, 809 (1960).

<sup>4)</sup> M. WIEBER u. M. SCHMIDT, Chem. Ber. **96**, 1561 (1963).

Daraufhin angestellte Versuche, Dialkyldiaminosilane mit Säuren umzusetzen (Methode II), ergaben bei Temperaturen unter 0° A in befriedigenden Ausbeuten. Die Bildung von Amiden konnte hierbei nicht bemerkt werden.



Für diese Umsetzungen wurde eine Reihe von Dimethyldiaminosilanen, z.T. erstmalig, hergestellt. Ausbeuten und physikalische Daten sind in Tab. 1 angegeben.

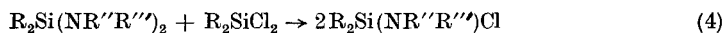
Tabelle 1  
Physikalische Daten einiger Dimethyldiaminosilane  $(CH_3)_2Si(NR''R''')_2$

R''	R'''	Ausbeute in %	Kp.		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
			Torr	°C		
H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	77	12	92–93	1,4311	0,818
H	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	86	15	85–86	1,4280	0,810
H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (Cyclohexyl)	74	1,3	113–114	1,4763	0,918
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>5)</sup>	87	4–5	174–177	*)	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>6)</sup>	97	3–4	57	1,4352	0,823

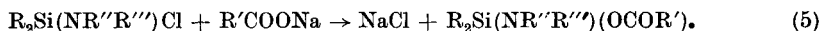
\*) Fp 43–45°C

Störend wirkte jedoch auch bei dieser Methode das als Nebenprodukt entstehende Ammoniumsalz, das in den A etwas löslich ist und bei der Destillation hartnäckig mitsublimierte. Daher war es schwierig, nach Methode I und II völlig reine Produkte zu erhalten.

Deshalb wurden durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit zwei Molen Amin (Methode V) und besonders elegant nach GROSSE-RUYKEN und SCHAARSCHMIDT<sup>7)</sup> aus Dimethyldichlorsilan und Dimethyldiaminosilanen (Methode VI) Dimethylaminochlorsilane gewonnen (vgl. Tab. 2).



Bei der Umsetzung der sehr hydrolyseempfindlichen Dimethylaminochlorsilane mit Na-Salzen von Carbonsäuren entstanden A in guten Ausbeuten (Methode III).



Die glatte und vollständige Umsetzung der Diaminosilane mit Dichlorsilanen [Gl. (4)] ließ einen ähnlichen Verlauf auch für die analoge Reaktion der

<sup>5)</sup> E. LARSSON u. B. SMITH, Acta chem. scand. **3**, 487 (1949).; H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5802 (1951).

<sup>6)</sup> F. A. HENGLEIN u. K. LIENHARD, Makromolekulare Chem. **32**, 218 (1959); R. M. PIKE, J. Polymer. sci. **50**, 151 (1961).

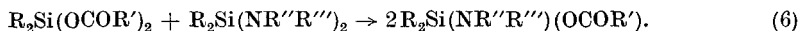
<sup>7)</sup> H. GROSSE-RUYKEN u. K. SCHAARSCHMIDT, Chem. Techn. **11**, 451 (1959); K. SCHAARSCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 69 (1961).

Tabelle 2

Physikalische Daten einiger Dimethylaminochlorsilane  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NR}''\text{R}''')\text{Cl}$ 

R''	R'''	Ausbeute in %	Methode	Kp.		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
				Torr	°C		
H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70	VI	18	65–66	1,4298	0,912
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64	V	18	52	1,4299	
		91	VI				
iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70	V	2–3	69	1,4432	

Diaminosilane mit Diacyloxysilanen erwarten (Methode IV)



Tatsächlich entstanden in den meisten Fällen A in guten Ausbeuten. Die etwas geringere Ausbeute an Dimethylanilinoacetoxysilan läßt sich durch eine rückläufige thermisch bedingte Gleichgewichtsverschiebung während der Destillation erklären. In der folgenden Tabelle sind die nach den einzelnen Methoden erhaltenen Ausbeuten und die physikalischen Daten der A angegeben.

Alle A erwiesen sich als sehr hydrolyseempfindlich. In Berührung mit feuchter Luft war sofortige Salzabscheidung zu beobachten. Mit der berech-

Tabelle 3

Ausbeuten und physikalische Daten einiger Dimethylaminoacyloxysilane  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NR}''\text{R}''')(\text{OCOR}')$ 

R'	R''	R'''	Ausbeute nach Methode				Kp		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Molrefr.	
			I	II	III	IV	Torr	°C			ber. 9)	gef.
CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	62	82	70	79	1	47,5–48	1,4192	0,906	52,66	52,80
							15	82,5				
CH <sub>3</sub>	H	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0	59		97	18	77	1,4176	0,902	52,66	52,89
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	54	70		88	3	85	1,4471	0,970	59,79	59,31
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	50		58	3	108–10	10)			
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	11)	57	12)	2–3	39–41	1,4162	0,915	52,83	51,96
CH <sub>3</sub>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			50		1	67	1,4300	0,891	71,35	71,16
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>		67			0,9	135–36	1,5062	1,037	79,55	79,48

8) Die Dichten ließen sich der großen Hydrolyseempfindlichkeit wegen nur sehr schlecht bestimmen.

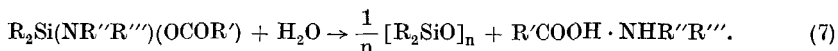
9) Berechnet nach K. G. DENBIGH, Trans. Faraday Soc. **36**, 936 (1940); E. L. WARRICK, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2455 (1946) und A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL u. J. LEICESTER, J. phys. Chem. **58**, 174 (1954).

10) F: 45–47°.

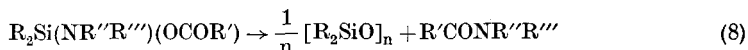
11) Es entstanden 50–70% eines nicht völlig rein gewinnbaren Produktes.

12) Es entstanden etwa 80% eines nicht völlig rein gewinnbaren Produktes.

neten Wassermenge erfolgte quantitative Hydrolyse zu Cyclopolysiloxanen und Ammoniumsalzen.



Die thermische Beständigkeit der A war in Abhängigkeit von R', R'' und R''' verschieden. Besonders stabil zeigte sich das Dimethyl-diäthylamino-acetoxysilan, das sich bei Normaldruck destillieren ließ und längeres Kochen unter Rückflußkühlung vertrug. Alle anderen A zersetzten sich, langsam schon bei Zimmertemperatur, rasch in Nähe des Siedepunktes unter Bildung von Cyclopolysiloxanen, die gaschromatographisch nachgewiesen werden konnten, und Amiden.



### Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in einer Atmosphäre von getrocknetem und gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

Die Ausbeuten beziehen sich auf die jeweiligen Reaktionsgleichungen.

### Darstellung der Dimethyldiaminosilane

Zu 0,2 Mol Amin und 0,2 Mol Triäthylamin in 150–200 ml Äther oder Benzol wurden unter Rühren und Kühlen 0,1 Mol Dimethyldichlorsilan getropft. Nach 2stündigem Kochen wurde filtriert und das Filtrat destilliert.

Zur Darstellung des Dimethyl-bis-(diäthylamino)-silans wurden 0,4 Mol Diäthylamin in 150 ml Äther mit 0,1 Mol Dimethyldichlorsilan versetzt und analog aufgearbeitet.

Tabelle 4  
Analysendaten der Dimethyldiaminosilane  $(CH_3)_2Si(NR''R''')_2$

R''	R'''	Summenformel	M	Ber.			Gef.		
				C	H	N	C	H	N
H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> Si	202,31	59,31	12,96	13,85	59,59	12,87	13,3
H	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> Si	202,31	59,31	12,96	13,85	59,52	12,61	13,8
H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> Si	254,34	66,05	11,89	11,01	66,04	11,07	11,69
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> Si	202,31	59,31	12,96	13,85	59,37	13,04	13,96

### Darstellung der Dimethylaminochlorsilane

#### Methode V

0,1 Mol Dimethyldichlorsilan wurde unter Rühren zu 0,1 Mol Amin und 0,1 Mol Triäthylamin in 100 ml Äther getropft. Nach 1stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde filtriert und das Filtrat destilliert.

#### Methode VI

0,1 Mol Dimethyldichlorsilan und 0,1 Mol Dimethyldiaminosilan wurden bei 0 bis  $-10^\circ$  zusammengegeben und 5–10 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, anschließend wurde destilliert.

Tabelle 5  
 Analysendaten der Dimethylaminochlorosilane  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NR}''\text{R}''')\text{Cl}$

R''	R'''	Summen- formel	M	Ber.				Gef.			
				C	H	Cl	N	C	H	Cl	N
H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> ClNSi	165,68	43,46	9,74	21,40		43,21	9,34	21,26	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> ClNSi	165,68	43,46	9,74		8,46	43,75	9,46		8,79
iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> ClNSi	221,74	54,12	10,91	15,99		54,90	10,77	16,15	

### Darstellung der Dimethylaminoacyloxysilane

#### Methode I

1 Mol Amin wurde während 3 Stunden bei  $-10$  bis  $-50^\circ$  unter Rühren zu 0,5 Mol Dimethyldiacyloxysilan in 500 ml Äther getropft. Danach wurde filtriert und das Filtrat destilliert.

#### Methode II

0,2 Mol Säure wurden während 2 Stunden bei  $-10$  bis  $-50^\circ$  unter Rühren zu 0,1 Mol Dimethyldiaminosilan in 50 ml Äther getropft. Dann wurde filtriert und das Filtrat destilliert.

#### Methode III

Zu 0,15 Mol Na-Acetat in 50 ml Äther wurde bei  $0$  bis  $-10^\circ$  unter Rühren während 2–3 Stunden 0,1 Mol Dimethylaminochlorosilan getropft. Darauf wurde filtriert und das Filtrat destilliert.

#### Methode IV

0,1 Mol Dimethyldiacyloxysilan und 0,1 Mol Dimethyldiaminosilan wurden gemischt und 2–5 Stunden unter Rühren auf  $50$ – $70^\circ$  erwärmt. Dann wurde destilliert.

Tabelle 6  
 Analysendaten der Dimethylaminoacyloxysilane  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NR}''\text{R}''')(\text{OCOR}')$

R'	R''	R'''	Summen- formel	M	Ber.			nach Meth.	Gef.		
					C	H	N		C	H	N
CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> Si	189,25	50,73	10,12	7,40	I	50,79	10,13	7,42
								II	50,71	9,86	
								III	50,85	10,23	
CH <sub>3</sub>	H	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> Si	189,25	50,73	10,12	7,40	II	49,82	10,02	6,35
								IV	50,66	10,13	
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> Si	215,27	55,74	9,83		I	55,94	9,81	5,40
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> Si	209,22	57,36	7,23		II	57,42	7,26	
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> Si	189,25	50,73	10,12	7,40	II	48,35	9,04	
								III	50,65	10,15	
IV	46,84	8,80									
CH <sub>3</sub>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> Si	245,32	58,70	11,10		III	57,99	11,06	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> Si	277,28	64,92	8,36		II	64,87	8,31	

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität und  
 Halle (Saale), Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Uni-  
 versität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1963.