

Symmetrische, gemischt substituierte Trisilylamine (RR'R''Si)₃N

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
34. Mitt.¹

Von

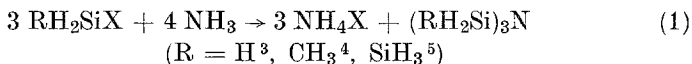
Ulrich Wannagat, Hans Bürger, Peter Geymayer und Gerd Torper²
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 17. Oktober 1963)

Gemischt substituierte Disilylamine (RR'R''Si)₂NH lassen sich von NaNH₂ zu reaktionsfähigen Natrium-bis-(silyl)-amiden metallieren, aus denen nach Umsetzung mit Organohalogensilanen und anschließender Alkoholyse der verbleibenden Si—Cl-Gruppen gemischt substituierte Trisilylamine (RR'R''Si)₃N mit R = (me), R', R'' = O(me); R, R' = (me), R'' = O(et); R = (vi), R', R'' = O(me); R = (me), R' = (vi), R'' = O(tpr) dargestellt werden konnten.

1. Einführung

Die Ammonolyse von Monohalogensilanen führt nur in ganz vereinzelten Fällen nach



zu einem dreifach silylsubstituierten Amin. Alle Versuche, Ammoniak mit einem Halogensilan, das weniger als 2 H-Atome trägt, zu silylieren, blieben spätestens auf der Stufe des Disilylamins stehen:



¹ 33. Mitt.: U. Wannagat, J. Pump und H. Bürger, *Mh. Chem.* **94**, 1013 (1963).

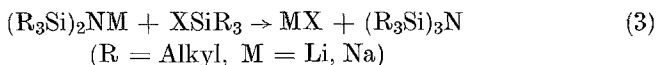
² Auszüge aus den Dissertationen H. Bürger, TH Aachen 1962, P. Geymayer, TH Graz 1963, und der Diplomarbeit G. Torper, TH Graz 1962; vgl. auch U. Wannagat und H. Bürger, *Angew. Chem.* **75**, 95 (1963).

³ A. Stock und K. Somiesky, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **54**, 740 (1921).

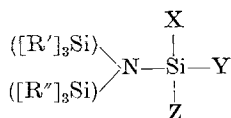
⁴ E. A. V. Ebsworth und H. J. Emeléus, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 2150.

⁵ L. G. L. Ward und A. G. MacDiarmid, *J. inorg. nucl. Chem.* **21**, 287 (1961).

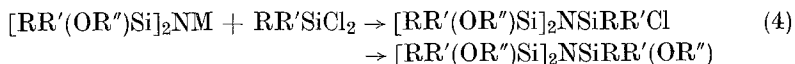
Dreifach silylsubstituierte Amine mit drei verschiedenen Substituenten an einem Si-Atom ließen sich nicht darstellen, bis in der Reaktion von metallierten Disilylaminen mit einem Halogensilan nach



eine bequeme Synthese für Trisilylamine gefunden wurde^{6, 7}. Die auf diesem Wege dargestellten Trisilylamine trugen bisher zumindest an zweien der drei Siliciumatome je drei gleiche Substituenten^{8, 9}:



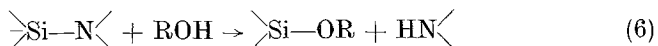
Nachdem es uns gelungen war, gemischt substituierte Disilylamine $(\text{RR}'\text{R}''\text{Si})_2\text{NH}$ in einem „Eintopfverfahren“ bequem darzustellen¹⁰, lag es nahe, diese zu metallieren, um sie dann mit einem Halogensilan zu einem Trisilylamin weiter umzusetzen. Vorteilhaft erschien es, Polychlorsilane an Stelle von Alkoxy-halogensilanen einzusetzen und erst anschließend das verbliebene Halogen gegen eine OR-Gruppe auszutauschen:



Organo-alkoxy-halogensilane sind nur schwierig rein zu erhalten, ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Alkali-bis-(silyl)-amiden bleibt hinter jener der Polyhalogensilane zurück, auch treten dabei Nebenreaktionen auf. Zu befürchten war nur, daß neben der Alkoholyse in Gegenwart einer Base *B* nach



die sehr empfindliche Si—N-Bindung nach



aufbricht.

Es zeigte sich, daß der von uns eingeschlagene Syntheseweg eine ganze Reihe von Trisilylaminen der allgemeinen Formel $(\text{R}'\text{R}''\text{Si})_3\text{N}$ erstmals zugänglich machte. Über ihre Darstellung und Eigenschaften soll im folgenden berichtet werden.

⁶ U. Wannagat und H. Niederprüm, *Angew. Chem.* **71**, 574 (1959).

⁷ J. Goubeau und J. Jiménez-Barberá, *Z. anorg. allgem. Chem.* **303**, 217 (1960).

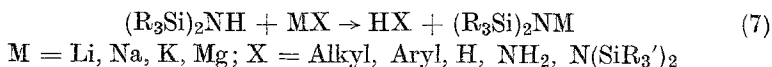
⁸ U. Wannagat und H. Niederprüm, *Z. anorg. allgem. Chem.* **308**, 337 (1961).

⁹ U. Wannagat und H. Bürger, *Z. anorg. allgem. Chem.* (im Druck).

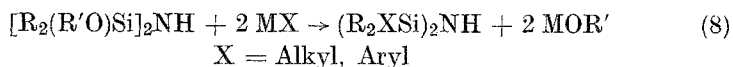
¹⁰ H. Bürger und U. Wannagat, *Z. anorg. allgem. Chem.* **319**, 244 (1963).

2. Gemischt substituierte Natrium-bis-(silyl)-amide

Von den vielen Möglichkeiten, organosubstituierte Silylamine zu metallieren:



scheiden alle diejenigen aus, die zu einer Abspaltung der OR'-Gruppe in Organo-alkoxy-disilylaminen führen:



Aber $NaNH_2$ bewährte sich auch im Falle der gemischt substituierten Disilylamine als Metallierungsreagens^{9, 11} ausgezeichnet:



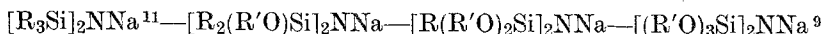
Beim Zusammengeben von benzolischer $NaNH_2$ -Suspension und Disilylamin setzt augenblicklich NH_3 -Entwicklung ein, die durch kurzes Rückflußerhitzen vollständig wird. Die entstehenden Alkali-bis-(silyl)-amide (vgl. Tab. 1) kristallisieren im Falle der Tetraalkoxy-Verbindungen I und III als farblose, in Benzin und Benzol schwerlösliche, dimere Produkte aus, während die Tetraorgano-dialkoxy-Verbindungen II und IV sich auch in Petroläther extrem leicht lösen und nur bei -20° als farblose, großflächige Kristalle zu erhalten sind.

Tabelle 1. Natrium-bis(silyl)-amide*

Lfd. Nr.	Formel	Schmp., °C
I	$NaN[Si(me)\{O(me)\}_2]_2$	171—172
II	$NaN[Si(me)_2\{O(et)\}]_2$	97
III	$NaN[Si(vi)\{O(me)\}_2]_2$	184
IV	$NaN[Si(me)(vi)\{O(^i\text{pr})\}]_2$	70

* (me) = Methyl, (et) = Äthyl, (ⁱpr) = Isopropyl, (vi) = Vinyl.

Molekulargewichtsbestimmungen sprechen für ein monomeres Molekül IV. Das Verhalten von II und IV weicht insofern ab, als in der Reihe



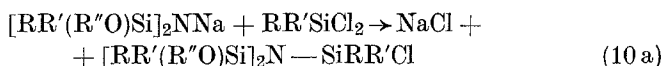
die übrigen Glieder hochschmelzend, in Petroläther wenig löslich und dimer sind.

Alle Natrium-Verbindungen sind hydrolyseempfindlich. I und III entsprechen in ihren Eigenschaften den bereits beschriebenen Alkali-bis-[trialkylsilyl]¹¹- und -[trialkoxysilyl]-amiden⁹.

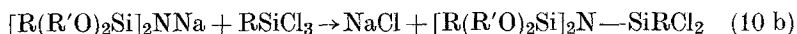
¹¹ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

3. Halogenhaltige, gemischt substituierte Trisilylamine

Die als Vorstufe für die symmetrischen, gemischt substituierten Trisilylamine $(RR'R''Si)_3N$ erforderlichen Chlor-trisilylamine bildeten sich in glatter Reaktion aus den Alkali-Verbindungen I bis IV und den zur Darstellung der Disilylamine¹⁰ eingesetzten Organochlorsilanen nach



sowie



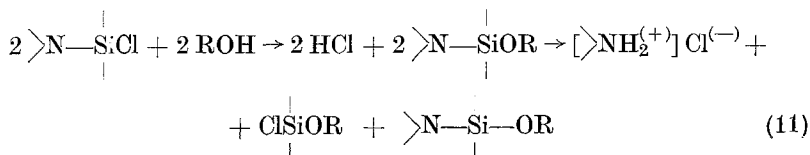
durch kurzes Rückflußerhitzen der Alkali-Verbindungen und Chlor-silane in Benzin oder Benzol mit Ausbeuten von 45—65%. Alle diese Verbindungen sind farblose, mehr oder weniger hydrolyseempfindliche, leicht destillierbare Öle. Die Vinylverbindung VII erstarrt zu einem wachsartigen Produkt.

Tabelle 2. Physikalische Daten der Trisilylamine V bis VIII

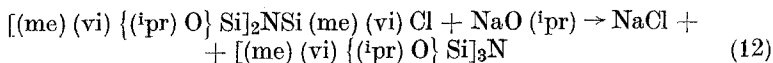
Lfd. Nr.	Formel	Sdp., °C	Torr	Schmp., °C	n_D^{20}	D_4^{20}	t°
V	$[(me)\{(me)O\}_2Si]_2NSi(me)Cl_2$	78—79	2	—	1,4355	1,163	25
VI	$[(me)_2\{(et)O\}_2Si]_2NSi(me)_2Cl$	108	10	—	1,4340	0,963	20
VII	$[(vi)\{(me)O\}_2Si]_2NSi(vi)Cl_2$	98	1—2	46—50	—	—	—
VIII	$[(me)(vi)\{(tpr)O\}_2Si]_2NSi(me)(vi)Cl$	110	1	—	1,4621	0,984	20

4. Symmetrische, gemischt substituierte Trisilylamine

Da die Alkoholyse halogenhaltiger Silylamine in Abwesenheit eines HCl-Fängers stets zu einer Aufspaltung der Si—N-Bindung führt



wurden die Trisilylamine V bis VIII in Gegenwart einer Base mit Alkohol zur Reaktion gebracht. Als Protonenfänger eignet sich besonders Pyridin, da dieses ein verhältnismäßig schwerlösliches, leicht abtrennbares Hydrochlorid bildet. Im Falle der Umsetzung von VIII mit Isopropanol war jedoch keine vollständige Substitution zu erzielen: erst Natrium-isopropylat in siedendem Toluol erzwang eine Reaktion nach



Alle symmetrischen, gemischt substituierten Trisilylamine konnten in Ausbeuten zwischen 60 und 80% durch fraktionierte Destillation aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

Tabelle 3. Physikalische Daten der Trisilylamine IX bis XII

Lfd. Nr.	Formel	$^{\circ}\text{C}$	Sdp. Torr	Schmp. $^{\circ}\text{C}$	n_{D}^{20}	D_4^{20}	t°
IX	$[(\text{me})\{(\text{me})\text{O}\}_2\text{Si}]_3\text{N}$	89—90	3—4	—	1,4192	1,037	25
X	$[(\text{me})_2\{(\text{et})\text{O}\}_2\text{Si}]_3\text{N}$	111	10	—	1,4215	0,909	20
XI	$[(\text{vi})\{(\text{me})\text{O}\}_2\text{Si}]_3\text{N}$	102	2	60—62	—	—	—
XII	$[(\text{me})(\text{vi})\{(\text{i}pr)\text{O}\}_2\text{Si}]_3\text{N}$	108	1	—	1,4468	0,927	20

Die dargestellten Verbindungen sind — mit Ausnahme der wachsartig erstarrenden Vinylverbindung XI — farblose, leicht bewegliche Öle und gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit beständig. Alle werden durch Säuren und, abgesehen von XII, auch durch starke Laugen zersetzt. Offensichtlich ist hierfür die abschirmende Wirkung der Isopropoxy-Gruppe verantwortlich zu machen, die im Tris-(triisopropoxysilyl)-amin⁹ sogar zu einer weitgehenden Resistenz gegen Säuren und Alkohole führt.

Reaktionen, die auf einen Ligandenaustausch schließen lassen, konnten auch bei etwa 100° nicht beobachtet werden.

Experimenteller Teil

a) Ausgangssubstanzen

Alle Disilylamine wurden nach ¹⁰ bzw. ² dargestellt, die Lösungsmittel über Na getrocknet, die Alkohole nach bekannten Methoden absolutiert. NaNH_2 stand als 50proz. Suspension in Benzol zur Verfügung.

b) Natrium-bis-(silyl)-amide (I—IV)

wurden in praktisch quantitativer Ausbeute durch Zutropfen des Disilylamins zur benzol. NaNH_2 -Suspension und Erhitzen unter Rühren auf ca. 80°, Zugabe der 4fachen Menge Benzol (80/120°) und 4- bis 6stdg. Rückflußerhitzen dargestellt. I und III kristallisierten bereits während der Reaktion aus und wurden unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. II und IV ließen sich erst beim Kühlen auf — 20° kristallin erhalten. Die Analysen aller Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

c) Chlor-trisilylamine (V—VIII)

Bis-(methyl-dimethoxysilyl)-methyl-dichlorsilyl-amin (V) bildete sich nach Zutropfen von 33 g (0,22 Mol) Methyltrichlorsilan zu einer Suspension von 50 g (0,2 Mol) I in 100 ml Benzol durch 1stdg. Rückflußerhitzen, Abzentrifugieren vom NaCl und mehrfache fraktionierte Vakuumdestillation. Ausb. 28 g (41,5%).

Tabelle 4. Analysen der Verbindungen I—XII

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol-Gewicht		% C		% H		% Cl		% N		% Na		% Si	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$C_6H_{18}NNaO_4Si_2$	247,4	471							5,66	5,71	9,30	9,38	22,68	22,71
II	$C_3H_{22}NNaO_2Si_2$	243,4	467							5,75	5,75	9,44	9,53	23,07	22,85
III	$C_8H_{13}NNaO_4Si_2$	271,4	528							5,16	5,11	8,47	8,39	20,67	20,50
IV	$C_{12}H_{26}NNaO_2Si_2$	295,5	268							4,73	5,00	7,78		19,02	18,54
V	$C_7H_{21}Cl_2NO_4Si_3$	338,4		24,85	24,85	6,27	6,32	20,95	20,95	4,14	4,13			24,88	
VI	$C_{10}H_{28}ClNO_2Si_3$	314,0	308	38,25	38,09	8,99	8,84	11,29	10,70	4,46	4,73			26,84	26,50
VII	$C_{10}H_{21}Cl_2NO_4Si_3$	374,4		32,08	32,10	5,66	5,66	18,94	18,77	3,74	3,66			22,49	21,99
VIII	$C_{15}H_{32}ClNO_2Si_3$	378,3	346	47,62	47,50	8,53	8,36	9,37	9,18	3,70	3,67			22,28	22,09
IX	$C_9H_{27}NO_6Si_3$	329,6		32,80	33,17	8,27	8,67			4,25	4,17			25,55	
X	$C_{12}H_{33}NO_3Si_3$	323,7	306	44,54	44,26	10,28	10,18			4,33	4,36			26,04	
XI	$C_{12}H_{27}NO_6Si_3$	365,6		39,41	39,43	7,45	7,44			3,88	3,76			23,03	22,81
XII	$C_{18}H_{39}NO_3Si_3$	401,8		53,81	53,59	9,78	9,90			3,49	3,36			20,97	20,61

Bis-(dimethyläthoxysilyl)-dimethylchlorsilyl-amin (VI) erhielten wir analog V durch Zugabe von 180 g (1,4 Mol) Dimethyldichlorsilan zu einer aus 300 g (1,35 Mol) Disilylamin und 53 g (1,35 Mol) NaNH_2 in 1000 ml Benzol bereiteten Lösung von II; Ausb. an einer mehrfach fraktionierten Verbindung 223 g (52%).

Bis-(vinyl-dimethoxysilyl)-vinyl-dichlorsilyl-amin (VII) entsteht analog V aus 54 g (0,2 Mol) III in 200 ml Benzol durch Zutropfen von 40,5 g (0,25 Mol) Vinyltrichlorsilan; nach mehrmaligem Fraktionieren isolierten wir 47,8 g (64%) der zu einem farblosen Wachs erstarrenden Flüssigkeit.

Bis-(methylvinylisopropoxysilyl)-methylvinylchlorsilyl-amin (VIII). 109 g (0,37 Mol) IV, gelöst in 100 ml Benzol, wurden mit 52 g (0,37 Mol) Methylvinyl-dichlorsilan versetzt und wie V zu 63,5 g (45,5%) eines farblosen Öles aufgearbeitet.

d) *Trisilylamine IX—XII*

Tris-(methyl-dimethoxysilyl)-amin (IX). 13,5 g (0,04 Mol) V, gelöst in 20 ml Benzol, und 8,5 g (0,11 Mol) Pyridin wurden mit 2,6 g (0,08 Mol) CH_3OH tropfenweise versetzt, der sich absetzende kristalline Niederschlag durch 2stdg. Rühren vollständig abgeschieden, abfiltriert, und die klare Lösung im Vak. fraktioniert. Ausb. 9 g (67%).

Tris-(dimethyläthoxysilyl)-amin (X) wurde analog aus 108 g (0,35 Mol) VI in 31 g (0,35 Mol) Pyridin und 300 ml Benzol dargestellt; Ausb. 65 g (57%).

Tris-(vinyl-dimethoxysilyl)-amin (XI). 37 g (0,1 Mol) VII in 150 ml Benzol und 16 g (0,2 Mol) Pyridin gaben beim Versetzen mit 6,5 g (0,2 Mol) CH_3OH nach Abfiltrieren des Pyridiniumchlorids 28,8 g (71%) eines zu einer wachsartigen Substanz erstarrenden Öles.

Tris-(methylvinylisopropoxysilyl)-amin (XII). 40 g (0,11 Mol) VIII und 3 g (0,13 Grammatom) Na in 100 ml Toluol wurden in der Siedehitze mit 8 g (0,15 Mol) Isopropanol versetzt, 4 Stdn. unter Rückfluß gerührt, vom NaCl abfiltriert und fraktioniert destilliert. Ausb. 25 g (61%).

e) *Analysen und physikalische Daten* wurden wie üblich¹ ermittelt; es ergaben sich keine Abweichungen.

Wir danken dem Verband der deutschen chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung, der DEGUSSA für die Überlassung von Natriumamid, den Farbfabriken Bayer für die Bereitstellung von Chlorsilanen und der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die persönliche Förderung von H. Bürger.