

Die Selbstkondensation der Alkylaminodimethylchlorsilane

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

Von

U. Wannagat und G. Schreiner²

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 2. September 1965)

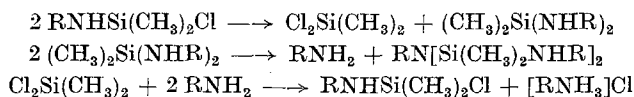
Alkylaminodimethylchlorsilane mit kleinen Alkylgruppen zersetzen sich direkt, mit größeren nach geringem Erwärmen, im wesentlichen nach Reaktionen 1 und 2 zu Alkylammoniumchlorid, 1,3-Dichlortetramethyldisilazanen und 1-Chlor-3-alkylamino-tetramethyldisilazanen (Tab. 1). Die Cl-Atome dieser Disilazane können weiter gegen Aminogruppen ausgetauscht werden. Ammoniak führt die Dichlordisilazane in Cyclotetrasilazane über.

Alkylaminodimethylchlorosilanes with small alkyl groups decompose at once, with bigger groups by slightly elevated temperatures generally according reactions 1 and 2, giving alkylammoniumchloride, 1,3-dichloro-tetramethyldisilazanes and 1-chloro-3-alkylamino-tetramethyldisilazanes (Table 1). The Cl atoms of the disilazanes may be exchanged by amino groups. Ammonia reacts with dichlorodisilazanes forming cyclotetrasilazanes.

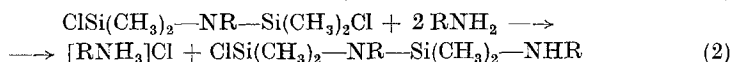
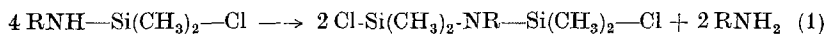
Die Alkylaminodimethylchlorsilane sind nicht nur sehr feuchtigkeitsempfindlich¹, sie zersetzen sich bei niederen Alkylgruppen selbst in Ampullen abgeschmolzen und bei Temperaturen, die 20° nicht übersteigen, rasch unter Bildung weißer Niederschläge. Diese fallen so reichlich an, daß eine Einwirkung eingeschleppter Feuchtigkeit dafür nicht verantwortlich gemacht werden kann. Die Niederschläge selbst erwiesen sich als Alkylammoniumchloride. Sie könnten über Dismutierungen, anschließende Kondensation der Bis-(amino)-silane und Weiterreaktion der so entstandenen primären Amine und des Dimethyldichlorsilans entstehen:

¹ 51. Mitt.: U. Wannagat und G. Schreiner, *Mh. Chem.* **96**, 1889 (1965).

² Auszüge aus der Dissertation G. Schreiner, *Techn. Hochsch. Graz*, 1964.

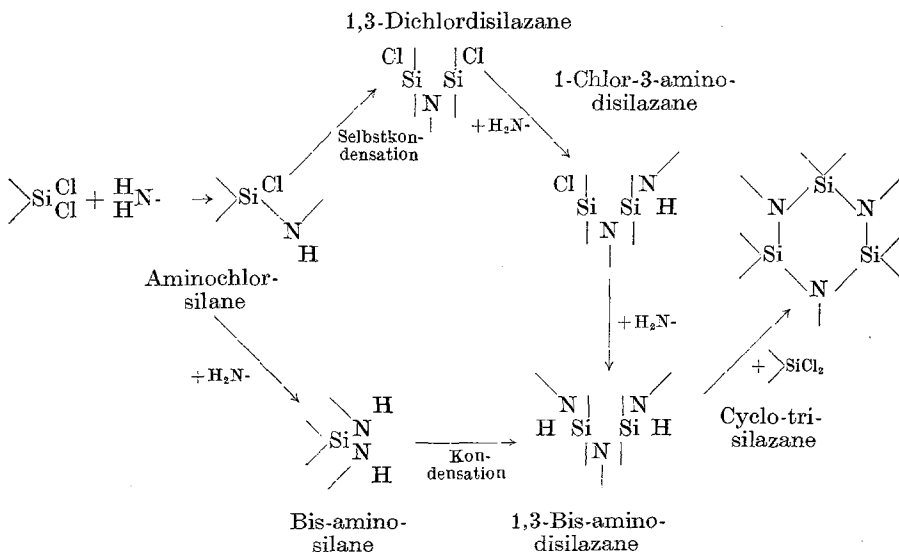


Eine sorgfältige Aufarbeitung der entstandenen Reaktionsprodukte ergab jedoch neben den Alkylammoniumchloriden hauptsächlich 1,3-Dichlor-2-alkyl-tetramethyldisilazane und 1-Chlor-3-alkylamino-2-alkyl-tetramethyldisilazane, bisweilen auch N-Trialkyl-cyclotrisilazane. Danach sind die folgenden Schritte bei der Selbstzersetzung viel wahrscheinlicher:



Erwärmt man die Alkyl-aminodimethylchlorosilane auf 40° oder 70°, so läuft die Zersetzungsreaktion merklich schneller ab.

Mit den 1,3-Dichlor- und den 1-Chlor-3-alkylamino-disilazanen konnten erstmalig wichtige Zwischenglieder auf dem Wege der Umsetzung von Dichlorsilanen mit primären Aminen zu Cyclosilazanen gefaßt werden



Bisherige Umsetzungen von Dichlorsilanen mit primären Aminen (im Überschuß) hatten anderen Forscherkreisen stets nur Bis-(alkylamino)-silane, daneben in geringen Ausbeuten 1,3-Bis-(alkylamino)-disilazane, weiterhin das Nonamethylcyclotrisilazan geliefert^{3, 4, 5, 6}. Zusätzlich konnten durch

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

⁴ K. Lienhard und E. G. Rochow, Z. anorg. allgem. Chem. **331**, 307 (1964).

⁵ J. A. Ssemenowa, D. J. Shinkin und K. A. Andrianow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1962**, 2036.

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

Tabelle 1. Physikalische Meßwerte der chlor- und alkylaminosubstituierten Tetramethyldisilazane I—V sowie der Cyclosilazane VI und VII

Lfd. Nr.	R	R'	R''	°C	Sdp., Torr	n _D ²⁰	D ₄ ²⁰	MR _L		MR _E	
								ber.	gef.	ber.	gef.
<i>1,1,3,3-Tetramethyldisilazane</i> RSi(CH ₃) ₂ NR'(CH ₃) ₃ R''											
I	Cl	CH ₃	Cl	68—70	12	1,4511	1,0526	55,42	55,31	312,83	313,81
II	Cl	C ₄ H ₉	Cl	40—42	0,01	1,4540	1,0177	69,35	69,72	374,63	375,61
III	Cl	C ₃ H ₇	NHC ₃ H ₇	53—55	0,1	1,4509	0,9443	77,42	76,10	387,38	387,32
IV	Cl	C ₄ H ₉	NHC ₄ H ₉	69—72	0,2	1,4515	0,9274	86,70	85,75	428,58	428,19
V	NHCH ₃	C ₄ H ₉	NHCH ₃	67	1,0	1,4483	0,8800	76,19	75,34	358,93	358,85
VI	Nonamethylcyclo-trisilazan [—Si(CH ₃) ₂ —N(CH ₃)—] ₃ *										
VII	1,1,2,3,3,5,5,6,7,7-Dekamethyl-cyclo-tetrasil(1,3,5,7)-tetraazan **										

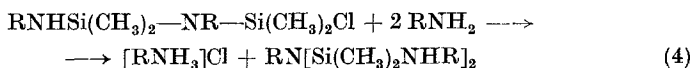
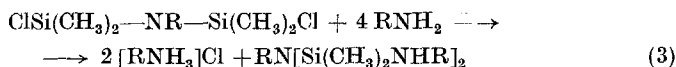
* Schmp. 34—35°. ** Schmp. 95—96°.

Tabelle 2. Analysen der substituierten Tetramethyldisilazane I—V sowie der Cyclosilazane VI—VII

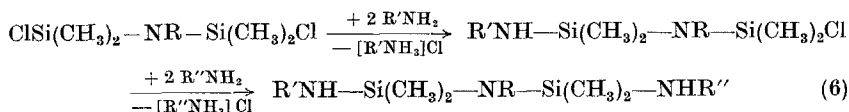
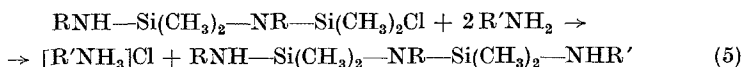
Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew.		%C		%H		%N		%Si		%Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	C ₅ H ₁₅ Cl ₂ NSi ₂	216,26		27,77	28,16	7,00	6,91	6,47	6,38	25,98	25,92	32,78	31,88
II	C ₈ H ₂₁ Cl ₂ NSi ₂	258,33		37,20	37,90	8,19	8,19	5,42	5,32	21,74	21,50	27,45	27,31
III	C ₁₀ H ₂₇ ClN ₂ Si ₂	266,95		44,99	44,67	10,19	9,91	10,54	10,34	21,05	21,24	13,23	13,08
IV	C ₁₂ H ₃₁ ClN ₂ Si ₂	295,03		48,85	48,12	10,59	10,45	9,50	9,45	19,04	19,42	12,02	12,25
V	C ₁₀ H ₂₉ N ₃ Si ₂	247,53	245,0	48,51	48,25	11,81	11,73	16,98	16,84	22,70	22,66		
VI	C ₉ H ₂₇ N ₃ Si ₃	261,60		41,32	41,01	10,41	10,11	16,06	15,85	32,22	31,95		
VII	C ₁₀ H ₃₂ N ₄ Si ₄	320,72	323,4	37,45	37,31	10,06	9,91	17,47	17,36	35,02	34,65		

Erhitzen der Bis-(alkylamino)-silane mit katalytischen Mengen an Ammoniumchloriden Cyclotrisilazane gewonnen werden, bei denen jeweils alle Substituenten am Si-, andererseits am N-Atom identisch sind⁶.

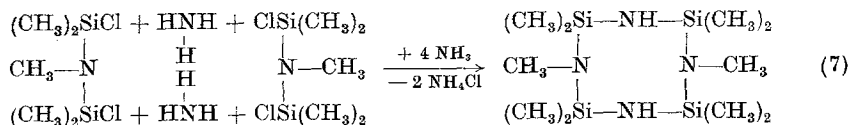
Von den 1,3-Dichlortetramethyldisilazanen wurden uns über die Selbstkondensation der Alkylaminochlorsilane das 2-Methyl-, 2-Butyl-, 2-Äthyl- und 2-Propyl-Derivat zugänglich, dabei die beiden letzteren allerdings nur in einem destillativ nicht trennbarem Gemisch mit den entsprechenden 1-Chlor-3-alkylamino-2-alkyl-tetramethyldisilazanen. Beide Stoffklassen lassen sich jedoch leicht mit weiteren primären Aminen in die 1,3-Bis-(alkylamino)-2-alkyl-tetramethyldisilazane überführen:



Diese stellen wichtige fünfgliedrige Baueinheiten zur gezielten Synthese von anorganischen Ringen mit Si- und N-Atomen als Ringgliedern dar, wie wir es in späteren Mitteilungen an vielen Beispielen belegen werden. Selbstverständlich lassen sich auch NSiNSiN-Einheiten mit variierten Substituenten an den N-Atomen leicht darstellen:



Wichtiger allerdings noch als — dreigliedrige — Baueinheiten für gezielte Ringsynthesen sind die 1,3-Dichlordisilazane^{7, 8, 9}. An dieser Stelle diene ein einziges Beispiel als Beleg: Die Synthese eines Cyclotetrasilazans mit paarweise variierten N-Substituenten durch Ammonolyse eines 1,3-Dichlordisilazans:



VII

⁷ U. Wannagat, P. Geymayer und E. Bogusch, Mh. Chem. **96**, 585 (1965).

⁸ U. Wannagat, Angew. Chem. **77**, 626 (1965).

⁹ U. Wannagat und E. Bogusch, Inorg. and Nucl. Chem. Letters **1**, 13 (1965).

Von den 1,3-Dichlordisilazanen war bisher nur das 1,3-Dichlortetramethylidisilazan bekannt, das in unreiner Form auf kompliziertem Wege¹⁰ sowie leichter durch Spaltung von Cyclosilazanen mit Chlorwasserstoff¹¹ erhalten worden war. Da uns inzwischen durch Vervollkommnung der Spal-

Tabelle 3. IR-Spektren einiger Disilazane und ihre Zuordnung

Zuordnung	R—Si(CH ₃) ₂ —NR'—Si(CH ₃) ₂ —R		Heptamethyl- disilazan R, R' = CH ₃
	1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyl- disilazan R = Cl, R' = H	1,3-Dichlor-penta- methylidisilazan R = Cl, R' = CH ₃	
ν NH	3355		
ν_{as} CH ₃ (Si)	2970 s	2958 st	2957 st
ν_s CH ₃ (Si)	2910 ss	2901 m	2903 m
ν_s CH ₃ (N)		2826 m	2819 s
ν_{as} CH ₃ (N)		1458 s	1465 s
			1449 s
δ_{as} CH ₃ (Si)	1410 ss	1400 s	1430 s
			1409 s
δ_s CH ₃ (Si)	1265 sst	1259 sst	1297 ss
			1260 st
			1245 st
NH	1200 sst		
ρ CH ₃ (N)		1191 st	1186 m
ν NC		1057 sst	1065 st
ν_{as} SiNSi	952 sst	925 sst	906 sst
ρ CH ₃ (Si)	832 sst	856 st	878 st
	810 sst	832 sst	836 st
		810 sst	823 sst
	785 m	790 s	
		750 ss	749 m
ν_{as} SiC ₃	691 ss	698 m	680 m
ν_s SiC ₂	669 st	670 st	619 m
ν_s SiNSi	614 m	555 st	505 m
ν_{as} SiCl	478 sst	476 sst	
ν_s SiCl		459 st	
ρ SiC ₃		364 m	343 s
δ CN		258 s	277 m
δ SiNSi		180 (geschätzt)	183 (Raman)

tung von Cyclosilazanen mit Halogenwasserstoffen oder eleganter noch mit Dialkyldichloresilanen umfassend die Darstellung von 1,3-Dihalogen-disilazanen gelang⁸, haben wir die Selbstkondensation der Alkylaminodimethylchloresilane als Quelle für 1,3-Dichlordisilazane nicht mehr weiter ausgebaut.

An dieser Stelle seien nur noch die IR-Spektren des 1,3-Dichlortetramethylidisilazans¹¹ und des 1,3-Dichlorpentamethylidisilazans im

¹⁰ H. Kriegsmann und G. Engelhardt, Z. anorg. allgem. Chem. **310**, 100 (1961).

¹¹ U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, Mh. Chem. **95**, 801 (1964).

Vergleich mit dem des Heptamethyldisilazans¹² aufgeführt (Tab. 3). Ihre Banden ließen sich weitgehend zweifelsfrei zuordnen. Über einen modifizierten Valenz-Kraftmodellansatz errechnete sich im 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan der Winkel SiNSi zu 130—140°, am wahrscheinlichsten nahe 140°, mit f SiN $3,3 \cdot 10^5$, f' SiN $0,35 \cdot 10^5$ und f CN $4,5 \cdot 10^5$ dyn · cm⁻¹. Die SiN-Valenzkraftkonstante f ist gegenüber dem Gordyschen Einfachbindungswert ($2,92 \cdot 10^5$ dyn · cm⁻¹) merklich verstärkt, ein Hinweis für das Vorhandensein zusätzlicher SiN ($d \leftarrow p$) _{π} -Bindungen. Eine ausführliche Diskussion der IR- wie auch der Raman-Spektren erfolgt an anderer Stelle.

Auch zur Darstellung der 1,3-Bis-(alkylamino)-tetra-methyldisilazane ergab sich ein günstigerer Weg in der Umsetzung von Alkylaminophenoxy-dimethylsilanen mit Natriumamid. Hierüber berichtet die 56. Mitteilung.

Experimenteller Teil

Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Methylamin im Unterschub

Leitet man eine zuvor bei — 55° kondensierte Menge von 62 g (2 Mol) Methylamin allmählich in eine Lösung von 129 g (1 Mol) (CH₃)₂SiCl₂ in 1000 ml Petroläther ein, so bildet sich rasch ein voluminöser Niederschlag; die Reaktion ist nach 3 Stdn. beendet. Erhitzt man anschließend 96 Stdn. unter Rühren und Rückfluß, filtriert nach Erkalten das (CH₃NH₃)Cl ab, destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert schließlich über eine Widmerkolonne mit Vakuummantel, so erhält man 47,7 g (0,22 Mol) Pentamethyldichloridisilazan (I) sowie 7,2 g Nonamethylcyclotrisilazan. Weitere Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden. Methylaminodimethylchlorsilan als primäre Zwischenstufe ließ sich auch bei schonend durchgeführten Reaktionen nicht fassen. Die Selbstkondensation verläuft übersichtlicher, wenn man das Methylammoniumchlorid vor dem Erhitzen filtriert.

Die Ausbeute an 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan (I) erscheint nicht sehr befriedigend, beträgt aber, da aus 1 Mol (CH₃)₂SiCl₂ bestenfalls 1 Mol (CH₃)₂SiCl(NHCH₃), aus diesem nach den Reaktionen 1 und 2 nur 0,25 Mol I entstehen dürfte, immerhin rund 80%.

Selbstkondensation des Butylamino-dimethyl-chlorsilans

50 g (0,3 Mol) C₄H₉NHSi(CH₃)₂Cl werden unter N₂ 330 Stdn. bei 40° belassen. Ein Vakuum von 30 Torr zieht eventuell entstehende gasförmige Reaktionsprodukte in 2 Kühlfallen von — 78° und — 196°. Die Lösung färbt sich dunkelgelb und erstarrt schließlich unter Bildung eines voluminösen Niederschlags gallertig. Der Niederschlag wird abgetrennt und mehrmals mit Petroläther gewaschen; 7,8 g. In den Kühlfallen finden sich keine nennenswerten Produkte. Die Aufarbeitung der flüssigen Phase ergibt nach Abtrennen des Lösungsmittels 12 g nicht umgesetztes C₄H₉NHSi(CH₃)₂Cl, 15,6 g II und 6,5 g IV.

Ein weiterer Versuch bei 65—70° über 330 Stdn. läßt von 77 g (0,47 Mol) C₄H₉NHSi(CH₃)₂Cl 3,2 g (0,02 Mol) unumgesetzt, die überwiegende Menge

¹² J. Goubeau und J. Jimenez-Barbera, Z. anorg. allgem. Chem. **303**, 217 (1960).

hat zu 15 g (0,14 Mol) $[C_4H_9NH_3]Cl$, 37,3 g (0,15 Mol) II und 13,5 g (0,05 Mol) IV sowie 6,2 g eines nicht identifizierten Rückstandes reagiert. Bilanzmäßig sind Reaktionsgleichung 1 + 2 danach recht gut erfüllt; der Anteil an Dichlordisilazan ist etwas höher, der an 1-Chlor-3-amino-disilazan etwas niedriger. Offensichtlich reagiert auch ein kleiner Teil des 1-Chlor-3-amino-disilazans mit NH_3 zu 1,3-Diamino-disilazanen weiter, die allerdings nicht isoliert werden konnten.

Die physikal. Daten von II und IV finden sich in Tab. 1, die Analysen in Tab. 2.

Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Äthylamin im Unterschuß

Es wurden 100 g (2,2 Mol) Äthylamin unter Rühren 3 Stdn. in eine Lösung von 142 g $(CH_3)_2SiCl_2$ in 1000 ml Petroläther eingeleitet, dann weitere 320 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, vom $[C_2H_5NH_3]Cl$ abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Rückstand, ein Gemisch von 1,3-Dichlor-2-äthyl-tetramethyldisilazan (Molgew. 230) und 1-Chlor-3-äthylamino-tetramethyldisilazan (Molgew. 239) im Verhältnis 3:2 ließ sich mit unseren Mitteln nicht mehr trennen.

Selbstkondensation des Propylamino-dimethyl-chlorsilans

75,5 g (0,5 Mol) Propylaminodimethylchlorsilan wurden 650 Stdn. auf einer Temperatur von 50° belassen. Anschließend ließen sich 12,3 g (0,13 Mol) $[C_3H_7NH_3]Cl$ filtrieren. Destillation ergab 40 g Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ $85-95^\circ$, im Ölpumpenvakuum (0,1 Torr) noch 10,5 g Flüssigkeit vom Sdp. $60-80^\circ$. Während sich die letztere durch weitere Destillation reinigen ließ und schließlich als III erwies, war die erstere, ein Gemisch der annähernd gleich schweren Molekeln III (Molgew. 267) und $ClSi(CH_3)_2N(C_3H_7)Si(CH_3)_2Cl$ (Molgew. 244), destillativ nicht mehr zu trennen.

Darstellung des 1,3-Bis-[methylamino]-2-butyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazans (V)

Durch Einleiten von Methylamin in eine Lösung von 20,4 g (0,077 Mol) $ClSi(CH_3)_2N(C_4H_9)Si(CH_3)_2Cl$ (II) in 250 ml Petroläther ($40/60^\circ$) bildet sich unter Erwärmen innerhalb 2 Stdn. eine flockige Fällung von Methylammoniumchlorid. Es wird noch 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt, filtriert, der Niederschlag gewaschen (9,5 g; 0,15 Mol), das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über eine Widmerkolonne fraktioniert. So fallen 16,3 g (0,067 Mol; 86%) an V an, einer klaren, kaum merklich hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit.

Umsetzung des Pentamethyldichlordisilazans mit Ammoniak

Bei halbstdg. Einleiten von NH_3 in eine Lösung von 26,0 g (0,12 Mol) I in 300 ml Petroläther ($40/60^\circ$) fallen unter mäßigem Erwärmen und bei anschließendem 1stdg. Rückflußerhitzen 11,4 g NH_4Cl (ber. 12,7 g) aus. Nach dessen Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben weiße Nadeln des Dekamethylcycloctetrasilazans VII, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei $95-96^\circ$ schmelzen.

Unser Dank gilt Herrn Dr. H. Jonas, Farbenfabriken Bayer Leverkusen, für die Bereitstellung des Dimethyldichlorsilans, Herrn Dr. H. Bürger, Graz, für die Diskussion der IR-Spektren.