

Alkylamino- und Dialkylamino-phenoxy-methylsilane
(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
54. Mitt.¹⁾)

Von

G. Schreiner, Jan Pohl² und U. Wannagat

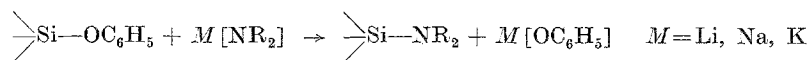
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 2. September 1965)

Alkyl- und Dialkylamino-phenoxy-methylsilane ließen sich sowohl durch Umsetzung von Phenoxy-methyl-chlorsilanen mit primären und sekundären Aminen unter Cl/NRR'-Austausch als auch durch Reaktion von Phoxymethylsilanen mit substituierten Alkalamiden unter C₆H₅O/NRR'-Austausch gemäß den Gl. (1) bis (6) darstellen. Ihre Eigenschaften sind aus Tab. 1 zu ersehen.

We succeeded in preparing alkyl- and dialkylamino-phenoxy-methylsilanes by reaction of phenoxy-methyl-chlorosilanes with primary and secondary amines (Cl/NRR'-exchange) as well as by reaction of phoxymethylsilanes with substituted alkalamides (C₆H₅O/NRR'-exchange) according equations (1) to (6). Their properties are to be seen in table 1.

Bei Versuchen zur Umsetzung von phoxysubstituierten Silanen mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid hatten wir einen Austausch der Phenoxygruppe gegen die Bis-(trimethylsilyl)-amino-Gruppe beobachtet³, der sich dann auch auf weitere substituierte Alkalamide ausdehnen ließ⁴:



¹ 53. Mitt.: U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1902 (1965).

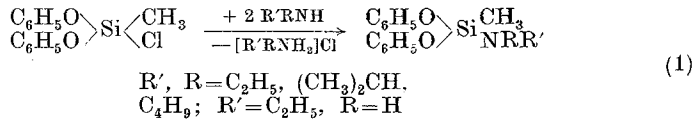
² Mit Auszügen aus der Dissertation G. Schreiner und der Diplomarbeit J. Pohl, Techn. Hochsch. Graz, 1964.

³ Dissertation P. Geymayer, Techn. Hochsch. Graz, 1963.

⁴ U. Wannagat, P. Geymayer und G. Schreiner, Angew. Chem. **76**, 99 (1964).

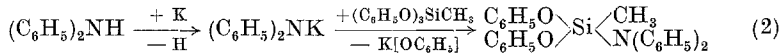
Um diese Reaktionen in größerem Umfang zu studieren, benötigten wir als Ausgangsmaterialien eine Reihe von bereits aminosubstituierten Phenoxy-methylsilanen. Über deren Darstellung, zugleich über einige C_6H_5O/NR_2 -Austauschreaktionen, wird im folgenden eingehender berichtet.

Alkylamino- und Dialkylaminoderivate der Diphenoxymethylsilane ließen sich in der Regel ohne Schwierigkeiten direkt aus den Aminen und Diphenoxy-methyl-chlorsilan darstellen:



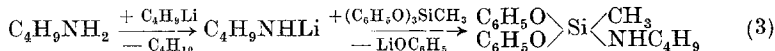
Die Ausbeuten lagen um 80%. Nur bei der Isopropylverbindung IV war trotz längerer Reaktionsdauer keine vollständige Umsetzung zu erzielen.

Im Falle des Diphenylamins mußten wir das metallierte Amin einsetzen und wählten dabei als Reaktionspartner das Triphenoxymethylsilan, da andererseits sowohl Cl- wie OC_6H_5 -Substitution zu erwarten war:

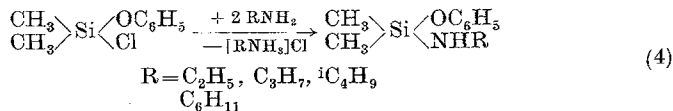


Die Ausb. blieb unbefriedigend (15%), sie läßt sich aber beim Ausfeilen der Reaktionsbedingungen sicher wesentlich erhöhen. Es ging uns mehr um den Beweis, daß eine Phenoxygruppe am Si-Atom selbst gegen die sperrige Diphenylaminogruppe ausgetauscht werden kann, wenn sie als energetisch begünstigtes Alkaliphenolat abgefangen wird.

In analoger Weise setzte sich das Triphenoxymethylsilan mit Lithiumbutylamid zum Butylamino-diphenoxy-methylsilan um, doch bereitete das hierbei anfallende $LiOC_6H_5$ bei der Aufarbeitung Schwierigkeiten:



Die Alkylamino-phenoxy-dimethylsilane bilden sich leicht mit Ausbeuten um 80%, wenn man von primären Aminen und Phenoxy-dimethyl-chlorsilan ausgeht:



Entsprechende Dialkylamino-phenoxy-dimethylsilane erhielten wir, als wir den quantitativen Austausch von Phenoxy- gegen Dialkylamino-gruppen erreichen wollten. So tauschte das Diphenoxydimethylsilan auch

Tabelle 1. Physikalische Meßwerte der Alkylamino- und Dialkylamino-phenoxy-methylsilane

Lfd. Nr.	R	Sdp.	Torr	n_D^{20}	D_4^{20}	MR_L	MR_E
					gef.	ber.	gef.
<i>Alkylamino-diphenoxy-methylsilane</i> (C ₆ H ₅ O) ₂ Si(CH ₃)NHR							
I	C ₂ H ₅	135°	2	1,5321	1,0744	79,44	419,04
II	C ₄ H ₉	141°	1	1,5108		78,88	460,14
<i>Dialkylamino-diphenoxy-methylsilane</i> (C ₆ H ₅ O) ₂ Si(CH ₃)NR ₂							
III	C ₂ H ₅	121—122°	1	1,5238	1,0426	88,62	458,79
IV	<i>i</i> -C ₃ H ₇	125—126°	0,1	1,5200	1,0327	98,22	500,71
V	C ₄ H ₉	159—161°	0,4	1,5251	1,0522	107,38	541,19
VI	C ₆ H ₅	168°	1	1,5831	1,1172	119,50	631,33
<i>Alkylamino-phenoxy-dimethylsilane</i> (CH ₃) ₂ Si(OC ₆ H ₅)NHR							
VII	C ₂ H ₅	55—56°	1	1,4848	0,9628	58,68	292,22
VIII	C ₃ H ₇	69—71°	1	1,4825	0,9464	63,31	312,18
IX	C ₄ H ₉	81—83°	1	1,4829	0,9281	67,95	333,42
X	<i>i</i> -C ₄ H ₉	74—75°	1	1,4797	0,9369	67,99	333,78
XI	C ₆ H ₁₁	96—97°	0,4	1,5039	0,9907	74,92	376,02
<i>Dialkylamino-phenoxy-dimethylsilane</i> (CH ₃) ₂ Si(OC ₆ H ₅)NR ₂							
XII	C ₂ H ₅	61—63°	1	1,4811	0,9351	68,06	332,07
XIII	C ₃ H ₇	95—98°	2	1,4819	0,9420	77,70	373,27
<i>1,3-Diphenoxy-tetramethyl-disilazan</i> [(C ₆ H ₅ O)Si(CH ₃) ₂] ₂ NH							
XIV		121—123°*	1	1,5210	1,0448		

* Nach ²: Sdp. 119°/1 Torr

mit einem doppelten Überschuß an Lithiumdialkylamid stets nur eine Phenoxygruppe aus. Da das hierbei auftretende Lithiumphenolat relativ leicht flüchtig ist und bei der Aufarbeitung lästig fällt, zerstörten wir es zuvor durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan:

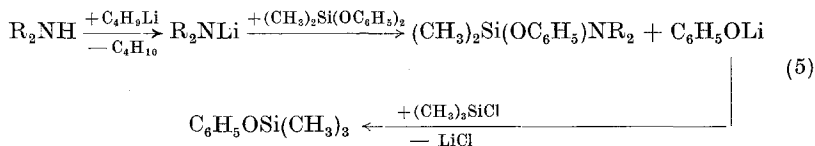
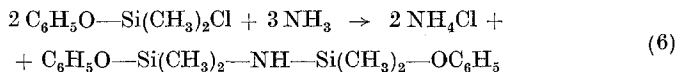


Tabelle 2. Versuchsdaten zur Darstellung der (Di)Alkylamino-phenoxy-methylsilane I, III—V und VII—XI

eingesetzt		erhalten							
g	Mol	R	R'	g	Mol	Lfd. Nr.	g	Mol	%
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$		HNRR'		$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{NRR}'$					
40	0,15	C_2H_5	H	gasförmig		I	35	0,128	85
52,8	0,2	C_2H_5	H	29,2	0,4	III	46	0,153	77
50	0,188*	$i\text{C}_3\text{H}_7$	H	39	0,386	IV	15	0,045	22*
50	0,188	C_4H_9	H	49	0,378	V	54	0,152	80
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}$		H_2NR		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{NHR}$					
100	0,54	C_2H_5	H	gasförmig		VII	64,5	0,33	63
60	0,322	C_3H_7	H	38,4	0,65	VIII	55,3	0,265	82
46,6	0,25	C_4H_9	H	36,6	0,5	IX	43	0,193	78
46,6	0,25	$i\text{C}_4\text{H}_9$	H	36,6	0,5	X	46	0,206	82
100	0,54	C_6H_{11}	H	106	1,06	XI	125,7	0,5	94

* 22,4 g (0,085 Mol) blieben hierbei unumgesetzt

Mit Ammoniak setzte sich das Phenoxydimethylchlorsilan leicht zum 1,3-Diphenoxy-tetramethyldisilazan (Ausb. 70%) um:



Diese Verbindung konnte von uns bereits durch Spaltung von Hexamethylcyclotrisilazan mit Phenol, allerdings nur in Ausbeuten von 35%, erhalten werden⁵.

Die dargestellten Verbindungen sind in der Regel klare, leichtbewegliche Flüssigkeiten. Ihre physikalischen Daten finden sich in Tab. 1 zusammengestellt.

⁵ U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, Mh. Chem. 95, 801 (1964).

Experimenteller Teil

Zur Darstellung der (Di)-Alkylamino-phenoxy-methylsilane gingen wir von den Phenoxy-methyl-chlor-silanen $(CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl$ und $CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$ ⁶ sowie von den Phenoxy-methylsilanen $(CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2$ und $CH_3Si(OC_6H_5)_3$ aus, die leicht aus CH_3SiCl_3 bzw. $(CH_3)_2SiCl_2$ und Phenol zu erhalten sind.

Darstellung der Alkylamino- und Dialkylamino-di-phenoxy-methylsilane I und III—V

0,4 Mol (Di)Alkylamin tropfen innerhalb 10 Min. in eine stark gerührte Lösung von 0,2 Mol Diphenoxy-methyl-chlorsilan in 400 ml Petroläther (40/60°) — bei III Benzol. Unter starker Erwärmung scheidet sich rasch (Di)Alkylammoniumchlorid ab. Nach 2stdg. (bei IV und V 12stdg.) Erhitzen unter Rückfluß, Abtrennen des Niederschlags, Vertreiben des Lösungsmittels und fraktionierter Destillation fallen die (Di)-

Alkylaminodiphenoxymethylsilane mit den in Tab. 1 erwähnten Eigenschaften, den in Tab. 2 niedergelegten Ausbeuten und den in Tab. 3 angeführten Analysen an.

Darstellung des Butylamino-diphenoxy-methylsilans (II)

Eine benzol. Lösung von 22,6 g (0,31 Mol) Butylli-

Tabelle 3. Analysenwerte der Alkylamino- und Dialkylamino-phenoxy-methylsilane

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew.		%C		%H		%N		%Si	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$C_{15}H_{16}NO_2Si$	273,4	276	65,89	65,85	7,02	6,93	5,12	5,09	10,27	10,61
II	$C_{17}H_{23}NO_2Si$	301,5	298	67,72	67,10	7,69	7,89	4,65	4,68	9,31	9,88
III	$C_{17}H_{23}NO_2Si$	301,5	298	67,72	67,64	7,69	7,72	4,65	4,44	9,31	9,41
IV	$C_{19}H_{27}NO_2Si$	329,5	332	69,26	69,16	8,26	8,35	4,23	4,24	8,53	8,89
V	$C_{21}H_{31}NO_2Si$	357,5	350	70,55	70,80	8,74	9,04	3,92	4,03	7,84	8,12
VI	$C_{25}H_{23}NO_2Si$	397,6	397,6	75,53	75,48	5,83	6,40	3,52	3,21	7,07	7,28
VII	$C_{10}H_{17}NO_2Si$	195,3	191	61,49	61,15	8,77	8,85	7,17	7,17	14,38	14,31
VIII	$C_{11}H_{19}NO_2Si$	209,3	205	63,11	63,08	9,15	9,45	6,69	6,62	13,42	13,82
IX	$C_{12}H_{21}NO_2Si$	223,4	223,4	64,52	64,32	9,47	9,77	6,27	6,20	12,57	12,35
X	$C_{12}H_{21}NO_2Si$	223,4	222	64,52	64,19	9,47	9,59	6,27	6,15	12,57	12,43
XI	$C_{14}H_{23}NO_2Si$	249,4	253	67,42	67,67	9,30	9,29	5,62	5,60	11,24	11,17
XII	$C_{12}H_{21}NO_2Si$	223,4	225	64,52	64,80	9,47	9,51	6,28	6,37	12,57	12,20
XIII	$C_{14}H_{25}NO_2Si$	251,4	256	66,88	65,52	10,03	9,55	5,57	5,46	11,17	11,40
XIV	$C_{16}H_{23}NO_2Si_2$	317,5	308	60,53	60,58	7,30	7,36	4,42	4,48	17,70	16,95

⁶ U. Wannagat und P. Geymayer, Mh. Chem. 95, 1095 (1964).

thium tropfte zu 21,6 g (0,31 Mol) Butylamin in 400 ml PÄ, wobei sich in schwach exothermer Reaktion die Flüssigkeit gelb färbte und ein gelblicher Niederschlag ausfiel. Nach Zugabe von 100 g (0,31 Mol) Triphenoxy-methylsilan wurde noch 24 Stdn. gerührt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Es fiel stets von neuem ein Niederschlag von LiOC_6H_5 nach (insgesamt 24,5 g; 79%). Durch fraktionierte Vakuumdestillation ließen sich schließlich 16,2 g (17%) II gewinnen.

Darstellung des Diphenylamino-diphenoxy-methylsilans (VI)

Durch Zugabe von 8,2 g (0,21 gAt) metall. K zu 37,8 g (0,21 Mol) geschmolzenem Diphenylamin wurde zunächst Kaliumdiphenylamid hergestellt, dieses mit 150 ml Benzin (80/120°) zu einer Suspension verrührt, dazu unter raschem Rühren 70 g (0,21 Mol) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ getropft und der Ansatz 14 Stdn. bei 50—60° belassen. Nach Filtration des Niederschlags und Abdestillation des Lösungsmittels erstarrte der Rückstand teilweise. Seine Destillation bei 2 Torr ergab neben nicht umgesetztem Diphenylamin 12,2 g an V, einer leicht gelblichen, schwer beweglichen Flüssigkeit.

Darstellung der Alkylamino-phenoxy-dimethylsilane VII—XI

1 Mol Alkylamin tropfte (bei VII 6stdg. Einleiten des Äthylamins) unter raschem Rühren in die Lösung von 0,5 Mol Phenoxy-dimethyl-chlorsilan in 400 ml PÄ. Es wird dann 12 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, der Niederschlag unter N_2 abgetrennt und nach Abdestillieren des PÄ im Ölpumpenvak. fraktioniert. Nähere Versuchsbedingungen finden sich in Tab. 2, die physikal. Daten in Tab. 1, die Analysen in Tab. 3.

Darstellung der Dialkylamino-phenoxy-dimethylsilane XII und XIII

Unter anfangs langsamem, später rascherem Rühren tropfen 200 ml (0,6 Mol) einer 20proz. Lösung von Butyllithium in Isoheptan zu 43,8 g (0,6 Mol) Diäthylamin in 150 ml PÄ. Gegen Ende des Zutropfens (1 Stde.) fällt ein gelblich-weißer, immer dichter werdender Niederschlag; aus dem Gasableitungsrohr entweicht Butan. Nach 4stdg. Rückflußerhitzen erstirbt die Butan-Entwicklung. Es wird nun unter weiterem Rühren 59 g (0,24 Mol) Diphenoxydimethylsilan zugetropft. In exothermer Reaktion löst sich das ausgefallene $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ völlig auf, danach fällt ein feiner, weißer Niederschlag von LiOC_6H_5 . Nach Zugabe von 400 ml PÄ und 3stdg. Rühren und Erhitzen zum Rückfluß ist auch dieser Reaktionsschritt abgeschlossen. Nun werden 65 g (0,6 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ innerhalb 15 Min. unter raschem Rühren dem Reaktionsansatz zugetropft, dieser noch 2 Stdn. siedend gehalten, dann das LiCl (27 g; ber. 25,4 g) filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und schließlich der Rückstand über eine *Vigreux*-kolonne fraktioniert. Dabei fielen an: bei 12 Torr und 28—30° 33 g (0,27 Mol) Diäthylaminotrimethylsilan, bei 68° 41 g (0,24 Mol) Phenoxytrimethylsilan, schließlich im Ölpumpenvak. (1 Torr) bei 61—63° 32,1 g (0,14 Mol) Diäthylamino-phenoxy-dimethylsilan XII (Ausb. 60%).

Analog konnten aus 348 ml (0,41 Mol) Butyllithium in PÄ, 41,5 g (0,41 Mol) Dipropylamin, 100 g (0,41 Mol) Diphenoxydimethylsilan und 43 g (0,4 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 18,2 g (ber. 17,2 g) LiCl , 55 g (0,32 Mol) Trimethylphenoxy-silan und 65 g (0,25 Mol; 61%) Dipropylamino-phenoxy-dimethylsilan (XIII) erhalten werden.

Darstellung von Diphenoxy-tetramethyldisilazan

Über die Lösung von 212 g (1,14 Mol) Phenoxy-dimethyl-chlorsilan in 800 ml PÄ (40/60°) streicht 12 Stdn. unter Rühren und gelindem Erwärmen ein Strom von NH_3 . Der Niederschlag von NH_4Cl wird nach Erkalten abfiltriert (50,1 g; 0,96 Mol) und das Filtrat nach Abdestillieren des PÄ fraktioniert. Es entstanden so 125 g (0,39 Mol; 70%) an 1,3-Diphenoxy-tetramethyldisilazan (XIV).

Unser Dank gilt Herrn Dr. *H. Jonas*, Farbenfabriken Bayer (Leverkusen), für die Bereitstellung von CH_3SiCl_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.