

Einige asymmetrisch substituierte Tris-[alkoxyorganylsilyl]-amine

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

Von

U. Wannagat, W. Veigl und H. Bürger

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 26. Januar 1965)

Darstellung und Eigenschaften von sechs neuen gemischt substituierten Trisilylaminen mit Organyl- und Alkoxygruppen (s. Tab. 1) werden beschrieben.

Six new trisilylamines with organyl- and alkoxygroups (cf. table 1) have been obtained. Their properties are described.

Die zur Darstellung des lange Zeit unbekanntenen Tris-(trimethylsilyl)-amins aufgefundene Umsetzung von metalliertem Disilylamin mit Trimethylchlorsilan^{2, 3} nach



hat sich in der Folge zu einer außerordentlich vielseitigen Darstellungsmethode für dreifach silylsubstituierte Amine abwandeln lassen. Unter anderem zeigte es sich, daß Reaktion (1) auch auf die Synthese von Alkoxy- und Organyl-alkoxy-trisilyl-aminen übertragbar war. Nachdem uns die Isolierung von symmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel $[(\text{RO})_3\text{Si}]_3\text{N}^{4, 6}$ und $[\text{RR}'\text{R}''\text{Si}]_3\text{N}^5$ ($\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = \text{Organo- oder}$

¹ 47. Mitt.: U. Wannagat, P. Geymayer und E. Bogusch, Mh. Chem. **96**, 585 (1965).

² U. Wannagat und H. Niederprüm, Angew. Chem. **71**, 574 (1959).

³ J. Goubeau und J. Jimenez-Barbera, Z. anorg. allgem. Chem. **303**, 217 (1960).

⁴ U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. **75**, 95 (1963).

⁵ U. Wannagat, H. Bürger, P. Geymayer und G. Torper, Mh. Chem. **95**, 39 (1964).

⁶ U. Wannagat, K. Behmel, H. Wolf und H. Bürger, Z. anorg. allgem. Chem. **333**, 62 (1964).

Tabelle 1. Physikalische Daten der Trisilylamine I—VI

Formel	°C	Sdp.	Torr	Schmp., °C	n_D^{20}	D_4^{20}	Molrefraktion ber.	MR _L (cm ³) gef.
I [C ₂ H ₃ (OCH ₃) ₂ Si] ₂ N—SiCl ₃	115—116	2	2	44—46	1,4565	1,239	84,41	84,08
II [C ₂ H ₃ (OCH ₃) ₂ Si] ₂ N—Si(OCH ₃) ₃	104	2	2	—	—	—	—	—
III [(CH ₃ O) ₃ Si] ₂ N—SiC ₂ H ₃ Cl ₂	101—102,5	2	2	—	1,4379	—	—	—
IV [(CH ₃ O) ₃ Si] ₂ N—SiC ₃ H ₇ Cl ₂	108	2	2	—	1,4331	1,191	87,22	86,96
V [(<i>i</i> -C ₃ H ₇ O) ₃ Si] ₂ N—SiCH ₃ Cl ₂	122	0,5	0,5	—	1,4312	1,042	134,54	134,37
VI [(<i>i</i> -C ₃ H ₇ O) ₃ Si] ₂ N—SiC ₂ H ₃ Cl ₂	130	1	1	46—47	—	—	—	—

Tabelle 2. Analysen der Substanzen I—VI

Summenformel	Molgew.		% C		% H		% Cl		% N		% Si	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I C ₈ H ₁₈ Cl ₃ NO ₄ Si ₃	382,9	25,10	25,44	4,74	4,77	27,78	27,61	3,66	3,57	22,01	21,94	
II C ₁₁ H ₂₇ NO ₇ Si ₃	369,6	35,75	35,92	7,36	7,57	—	—	3,79	3,74	22,80	22,50	
III C ₈ H ₂₁ Cl ₂ NO ₆ Si ₃	382,4	25,12	25,08	5,54	5,71	18,53	18,66	3,65	3,64	22,06	22,01	
IV C ₉ H ₂₅ Cl ₂ NO ₆ Si ₃	398,5	27,13	27,10	6,32	6,41	17,80	17,35	3,51	3,48	21,15	20,81	
V C ₁₉ H ₄₅ Cl ₂ NO ₆ Si ₃	538,7	42,36	42,62	8,42	8,62	13,16	12,70	2,60	2,70	15,64	15,43	
VI C ₂₀ H ₄₅ Cl ₂ NO ₆ Si ₃	550,7	43,62	43,83	8,23	7,94	12,88	12,63	2,54	2,57	15,30	14,82	

Bis-(vinyl dimethoxysilyl)-trichlorsilyl-amin (I) erhielten wir durch portionsweise Zugabe von 46 g (0,17 Mol) **A** zu einer Lösung von 34 g (0,2 Mol) SiCl_4 in 100 ml Benzin bei 35° , wobei nach jeder Zugabe bis zum Abklingen der exothermen Reaktion gewartet wurde. Nach 3stdg. Rückflußerhitzen, Abzentrifugieren des NaCl , Einengen und Vakuumdestillation ließen sich 42,2 g (66% d. Th.) farbloses **I** gewinnen, das sich bei Feuchtigkeitzutritt schnell trübt. Analysen s. Tab. 2. Analog:

Bis-(trimethoxysilyl)-vinyl dichlorsilyl-amin (III), aus 168 g (0,6 Mol) **B** in 300 ml Benzol durch Zugabe von 145 g 0,9 Mol Vinyltrichlorsilan und 36stdg. Rückflußerhitzen; Ausb. 53,2 g (23%);

Bis-(trimethoxysilyl)-n-propyl dichlorsilyl-amin (IV), aus 166 g (0,59 Mol) **B** in 250 ml Benzol durch Zugabe von 106 g (0,6 Mol) *n*-Propyltrichlorsilan; Ausb. 40 g (17%);

Bis-(triisopropoxysilyl)-methyl dichlorsilyl-amin (V), aus 44,6 g (0,1 Mol) **C** in 100 ml Benzin durch Zugabe von 16,4 g (0,11 Mol) Methyltrichlorsilan und 3stdg. Rückflußerhitzen; Ausb. 31 g (57%);

Bis-(triisopropoxysilyl)-vinyl dichlorsilyl-amin (VI), aus 44,6 g (0,1 Mol) **C** in 100 ml Benzin durch Zugabe von 16,1 g (0,1 Mol) Vinyltrichlorsilan und 2stdg. Rückflußerhitzen; Ausb. 23,2 g (42%).

Bis-(vinyl dimethoxysilyl)-trimethoxysilyl-amin (II) bildete sich beim Zutropfen einer Lösung von 10,5 g (0,32 Mol) CH_3OH in 26 g (0,32 Mol) Pyridin zu 40,7 g (0,106 Mol) **I** in 150 ml Äther und 2stdg. Nachrühren, Abfiltrieren des Pyridiniumchlorids und anschließende Vakuumdestillation; Ausb. 29,4 g (75%). **II** verfestigt sich im Wasserkühler als farb- und geruchlose Substanz.

Die Analysen wurden wie in vorhergehenden Mitteilungen beschrieben ausgeführt. Es ergaben sich keine Abweichungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die zur Verfügung gestellten Sachmittel.