

Einige Reaktionen von Phenoxy-amino-silanen mit Alkali amidn

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

Von

U. Wannagat und **G. Schreiner**²

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz³

(Eingegangen am 9. Januar 1968)

Es werden einige weitere Austauschreaktionen von Phenoxy- gegen Aminogruppen am Si-Atom mit Hilfe von (substituierten) Alkali amidn beschrieben. Sie sind in den Gl. (1) bis (7) niedergelegt. Dabei wird nur eine Phenoxygruppe pro Molekül ausgetauscht, selbst bei Anwesenheit mehrerer Phenoxy-silylgruppen und Anwendung eines größeren Alkali amidüberschusses.

The substitution of phenoxy by amino groups by means of alkali amides according equations (1)—(7) was feasible. However, even with several phenoxy-silyl groups per molecule and an excess of alkali amide it was not possible to replace more than one phenoxy group.

In früheren Mitteilungen^{4, 5, 6} wurde bereits über Reaktionen berichtet, die den Austausch von Phenoxy- gegen Aminogruppen am Si-Atom mit Hilfe von (substituierten) Alkali amidn betrafen:

¹ 72. Mitt.: U. Wannagat, P. Schmidt und M. Schulze, *Angew. Chem.* **79**, 409 (1967).

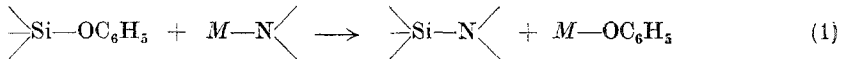
² Mit Auszügen aus der Dissertation G. Schreiner, Techn. Hochschule Graz, 1965.

³ Neue Anschrift: U. W., D-33 Braunschweig, Poekelsstr. 4, Inst. für Anorganische Chemie der Techn. Univ. Braunschweig.

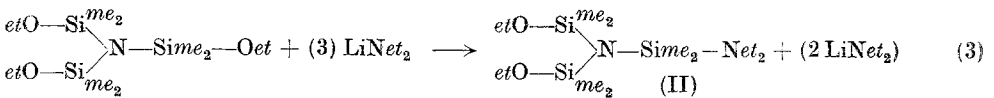
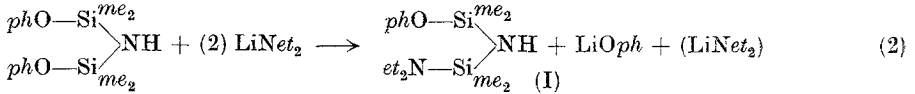
⁴ U. Wannagat, P. Geymayer und G. Schreiner, *Angew. Chem.* **76**, 99 (1965).

⁵ G. Schreiner, J. Pohl und U. Wannagat, *Mh. Chem.* **96**, 1909 (1965).

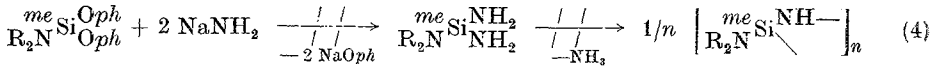
⁶ U. Wannagat und G. Schreiner, *Mh. Chem.* **96**, 1916 (1965).



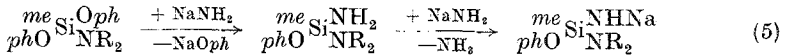
Einige weitere Umsetzungen dieses Typs werden im folgenden mitgeteilt. Eine Gesamtübersicht findet sich in der nachstehenden Mitteilung⁷. Lithiumdiäthylamid vermag in phenoxy- oder auch äthoxysubstituierten⁸ Bis- oder Tris(silyl)aminen in der Regel jeweils nur eine Organyloxygruppe auszutauschen, wie es die beiden untersuchten Beispiele beweisen:



Versuche, über Bis(phenoxy)dialkylaminomethylsilane mit Natriumamid zu Cyclosilazanen zu gelangen, die an jedem Si-Atom eine Methyl- und eine Dialkylaminogruppe tragen,

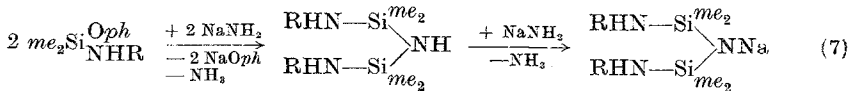
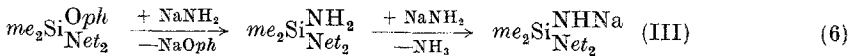


führten nicht zum Erfolg, da offensichtlich nach Abspaltung der ersten Phenoxygruppe das primär gebildete Methyl-phenoxy-dialkylaminoaminosilan vom zweiten NaNH₂ metalliert wird:



So resultierten insgesamt Gemische, aus denen sich definierte Substanzen nicht isolieren ließen.

Bereits bei den Umsetzungen von Phenoxy-dialkylamino-dimethylsilanen oder von Phenoxy-alkylamino-dimethylsilanen mit Natriumamid, die zu Amino-dialkylamino-dimethylsilanen bzw. zu 1,3-Bis(alkylamino)-tetramethyldisilazanen führen⁶, war die Ausbeute nicht sehr befriedigend, da gleichzeitige teilweise Metallierung auftrat. Durch Anwendung von überschüssigem Natriumamid entstanden nun in guten Ausbeuten die in reinem Zustand isolierbaren Na-Derivate jener Silane und Disilazane:



R = et (IV), = pr (V)

⁷ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **99**, 1376 (1968).

⁸ me = Methyl, et = Äthyl, pr = Propyl, ph = Phenyl.

Tabelle 1. Analysen der dargestellten Verbindungen I bis V

Lfd. Nr.	Stammenformel	Molgew.		%C		%H		%Si		%N		%Na	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$C_{14}H_{28}N_2OSi$	296,7	283	56,71	56,16	9,53	9,80	18,95	18,63	9,44	9,35	—	—
II	$C_{14}H_{38}N_2O_2Si_3$	350,7	331	48,04	47,53	10,92	10,61	24,03	23,65	7,98	7,78	—	—
III	$C_6H_{17}N_2NaSi$	168,3	332	42,82	40,65	10,18	8,79	16,69	16,08	16,65	16,35	13,66	13,25
IV	$C_8H_{24}N_3NaSi_2$	241,5	473	39,79	37,20	10,02	9,62	23,26	22,89	17,40	17,25	9,52	9,22
V	$C_{10}H_{28}N_3Na_3Si_2$	299,5	542	44,53	41,54	10,47	9,72	20,86	21,29	15,59	15,39	8,54	8,14

Ob bei den letzteren die Stellung des Na fixiert ist — es wären auch isomere Strukturen $RNH-Sime_2-NH-Sime_2-NRNa$ möglich —, haben wir vorerst nicht weiter untersucht, halten jedoch die in der Reaktionsgleichung angegebene Struktur für wahrscheinlicher. Den Molekulargewichtsbestimmungen nach sind diese silylsubstituierten Alkaliamide IV und V wie die Stammsubstanz $NaN(Sime_3)_2$ dimer.

Experimenteller Teil

1-Diäthylamino-3-phenoxy-tetramethyldisilazan (I)

Sdp.₂ 99—101°, n_D^{20} 1,4782, D_4^{20} 0,9461, MR_L^9 ber. 89,35, gef. 88,75, MR_E ber. 440,97, gef. 438,37; zu 24 ml (0,314 Mol) Butyllithium in Petroläther (= $P\dot{A}$) (40/60°) tropfen unter Rühren innerhalb 10 Min. 23 g (0,314 Mol) Diäthylamin, wobei Butan entweicht und in exothermer Reaktion weißes, flockiges Lithiumdiäthylamid ausfällt. Nach 3stdg. Rühren und Rückflußerhitzen wird mit 30 ml $P\dot{A}$ verdünnt und innerhalb 15 Min. 50 g (0,157 Mol) Diphenoxytetramethyldisilazan⁵ zugetropft. In exothermer Reaktion löst sich das $LiNet_2$ auf, und erst nach einigen weiteren Min. unter Rühren und Rückflußerhitzen beginnt ein feiner, weißer Niederschlag von Li-Phenolat auszufallen. Nach 3 Stdn. wurden 37,8 g (0,35 Mol) Trimethylchlorsilan zugetropft, um gebildetes $LiOph$ und nicht umgesetztes $LiNet_2$ zu entfernen, 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, filtriert [—> 14,2 g (0,338 Mol) $LiCl$] und im Vak. fraktioniert destilliert. Auf einen Vorlauf von 43 g Trimethylphenoxysilan und Trimethyldiäthylaminosilan folgten 31,2 g (0,105 Mol; 67%) an I. Die zunächst wasserklare Flüssigkeit verfärbt sich in einigen Tagen gelblichbraun. Ihre Analysen finden sich in Tab. 1. Ein weiterer Ansatz mit einem 3,5fachen Überschuß an $LiNet_2$ führte ebenfalls nur zu I.

⁹ MR_L = Molrefraktion nach Lorenz-Lorentz, MR_E nach Eisenlohr.

Bis(äthoxydimethylsilyl)-diäthylaminodimethylsilyl-amin (II)

Sdp.₁₀ 125—126°, n_D^{20} 1,4424, D_4^{20} 0,9145, MR_L ber. 102,53, gef. 101,58, MR_E ber. 501,36, gef. 505,88; zu einer wie bei I aus 273 ml (0,4 Mol) Butyl-Li und 29,2 g (0,4 Mol) Diäthylamin in 500 ml Benzol bereiteten LiNet₂-Lösung wurden 41,6 g (0,133 Mol) Tris(äthoxydimethylsilyl)amin^{10, 11} zugetropft, das dabei entstehende Lithiumäthylat (5,9 g) abfiltriert, das Lösungsmittel eingengt, wobei weiteres LiOet nachfiel, und schließlich aus dem stark schäumenden Rückstand im Vak. über eine Kolonne 27,7 g (0,079 Mol; 61%) an II, einer wasserklaren Flüssigkeit, abdestilliert.

Natrium-diäthylaminodimethylsilyl-amid (III)

Schmp. 108—111° (Zers.). 40 g (0,179 Mol) Diäthylamino-phenoxy-dimethylsilan⁵ wurden unter N₂ zu 26,5 g (0,34 Mol) einer mit 300 ml P \bar{A} verdünnten, 50proz. benzol. NaNH₂-Suspension geschüttet. Unter Entweichen von NH₃ und Temperaturanstieg auf 40° bildete sich ein rasch dichter werdender Niederschlag von NaOph; er wurde nach 4 Stdn. abfiltriert (21,3 g = 0,188 Mol). Nach Abziehen des P \bar{A} im Vak. kristallisierten aus der stark eingengten Lösung bei —30° 18,1 g (0,107 Mol; 61%) III. Die Substanz ist sehr leicht löslich in P \bar{A} , Benzol und Benzin, und extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. An der Luft färben sich die Kristalle sofort braun und zerfließen innerhalb weniger Minuten.

Natrium-bis(äthylaminodimethylsilyl)-amid (IV)

Schmp. 61—63°. Es entsteht mit einer Ausbeute von 42% (7 g), wenn man 0,08 Mol 1,3-Bis(äthylamino)-tetramethyldisilazan (VI)⁶ mit 0,08 Mol einer 50proz. NaNH₂-Lösung ansetzt und wie bei III beschrieben umsetzt und aufarbeitet.

Auch auf dem Wege des „Eintopfverfahrens“ über Äthylamino-phenoxy-dimethylsilan⁵ nach Gl. (7), analog der Beschreibung der Darstellung von Verbindung III, ist IV zu erhalten. Man setzt es in diesem Falle vorteilhaft sofort in der Lösung weiter um, ohne es vorher zu isolieren.

Die weißen Kristalle sind gut löslich in P \bar{A} , Benzol, Benzin (80/120°), und wie die von III sehr O₂- und feuchtigkeitsempfindlich.

Natrium-bis(propylaminodimethylsilyl)-amid (V)

Schmp. 65—67°. Es wurde wie bei III bzw. IV aus 41 g (0,196 Mol) Propylamino-phenoxy-dimethylsilan und 23 g (0,294 Mol) an 50proz. benzol. NaNH₂-Suspension in einer Ausb. von 0,038 Mol (42%) erhalten.

Die weißen Kristalle sind wie die von III und IV leicht löslich in P \bar{A} , Benzol, Benzin, und sehr O₂- und feuchtigkeitsempfindlich.

¹⁰ U. Wannagat, H. Bürger, P. Geymayer und G. Torper, Mh. Chem. **95**, 39 (1964).

¹¹ U. Wannagat und E. Bogusch, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 97 (1966).