

## Zur Umsetzung von metallierten (Di)Alkylaminosilylaminen mit Chlorsilanen

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,  
74. Mitt.<sup>1)</sup>)

Von

**U. Wannagat** und **G. Schreiner**<sup>2</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz<sup>3</sup>

(Eingegangen am 29. Januar 1968)

Na- und Li-metallierte Dialkylaminodimethylsilylamine reagieren mit  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  oder  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , wie aus den Gl. (1) bis (12) ersichtlich, zu in 1- oder auch in 1- und 3-Stellung dialkylamino- und chlorsubstituierten Disilazanen (I bis IV) bzw. zu den Tris(silyl)aminen V und VI. — Ein Überblick orientiert über sämtliche Reaktionsschritte alkylamino- oder phoxysubstituierter Silylamine, wie sie in unseren Mitteilungen über SiN-Verbindungen 51 bis 55<sup>4</sup> und 73 bis 74 ausführlich beschrieben sind.

Na- and Li-metallated (di)alkylaminodimethylsilylamines react according to equations (1)—(12) with  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  or  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , to give the dialkylamino and chloro substituted disilazanes (I—IV) and tris(silyl)amines (V—VI). A review is given of all reaction steps of alkylamino or phenoxy substituted silylamines described earlier and in detail in the authors papers 51 to 55<sup>4</sup> and 73 to 74 on Si-N compounds.

<sup>1</sup> 73. Mitt.: U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **99**, 1372 (1968).

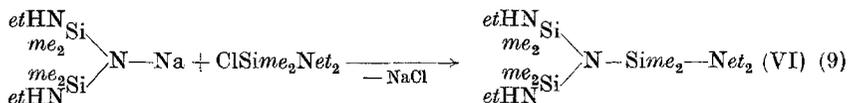
<sup>2</sup> Mit Auszügen aus der Dissertation G. Schreiner, Techn. Hochschule Graz, 1965.

<sup>3</sup> Neue Anschrift: U. W., D-33 Braunschweig, Pockelstr. 4, Inst. für Anorganische Chemie der Techn. Universität Braunschweig.

<sup>4</sup> a) U. W. und G. Sch., Mh. Chem. **96**, 1889 (1965); b) U. W. und G. Sch., Mh. Chem. **96**, 1895 (1965); c) U. W., G. Sch., O. Brandstätter und M. Peach, Mh. Chem. **96**, 1902 (1965); d) G. Sch., J. Pohl und U. W., Mh. Chem. **96**, 1909 (1965); e) U. W. und G. Sch., Mh. Chem. **96**, 1916 (1965).

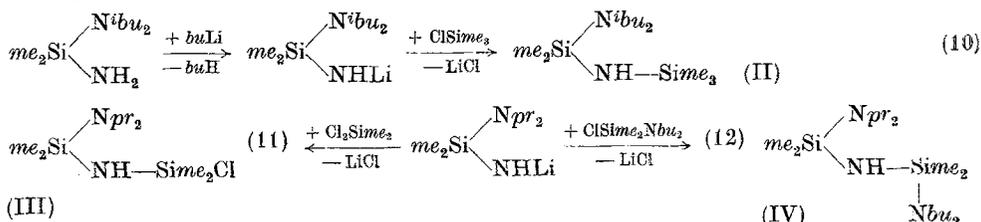


bis(äthylaminodimethylsilyl)amid<sup>1</sup> setzte sich das Diäthylamino-chlor-dimethylsilan ohne Zögern um.



Es sei hierbei nicht verschwiegen, daß die Position des Na in der Ausgangsverbindung nicht eindeutig festgelegt worden ist (vgl. Hinweise in <sup>1</sup>). Vom isomeren  $\text{NaNet-Si}(\text{me}_2)_2\text{-NH-Si}(\text{me}_2)_2\text{-NHet}$  ausgehend, hätte auch ein Trisilazan  $\text{et}_2\text{N-Si}(\text{me}_2)_2\text{-Net-Si}(\text{me}_2)_2\text{-NH-Si}(\text{me}_2)_2\text{-NHet}$  an Stelle von VI entstehen können. Trisilazane mit NH-Gruppen sind jedoch in der Regel nicht sehr beständig; sie neigen zum thermischen Zerfall in Disilazane und Cyclosilazane nach dem Schema  $\text{NSiNSiNSiN} \longrightarrow \text{NSiNSiN} + 1/n(\text{SiN})_n$ .

Während sich Diäthylamino-dimethylsilylamin nach Na-Metallierung also nicht ohne Komplikationen mit Chlorsilanen umsetzte, erfolgte die Metallierung von Dialkylamino-dimethylsilylaminen mit Butyllithium wie auch deren weitere Umsetzung ohne wesentliche Schwierigkeiten gemäß Gl. (10) bis (12):



Die physikalischen Eigenschaften und die Analysen der auf diesen Wegen neu gewonnenen SiN-Verbindungen I bis VI sind in den Tab. 1 und 2 niedergelegt.

1-Dialkylamino-disilazane (wie in I und II) wurden auch über 1-Chlor-disilazane dargestellt<sup>6, 7</sup>. 1-Chlor-3-alkylamino-disilazane (wie in III) entstanden bei der Selbstkondensation von Aminochlorsilanen<sup>4 b</sup>. 1,3-Bis(alkylamino)disilazane (wie in IV) erhält man ferner aus 1,3-Dichlordisilazanen wie auch durch Umaminierung von 1,3-Bis(methylamino)-disilazanen<sup>8</sup>.

### Rückblick

Die zahlreichen Versuche, von (di)alkylaminosubstituierten Silanen mit Chlor- oder Phenoxygruppen als funktionellen Einheiten ausgehend, eine zweite, von der ersten verschiedene SiN-Bindung im Molekül aufzubauen, hatten mit ihren Erfolgen die ursprünglichen Ansätze der Über-

<sup>6</sup> O. J. Scherer, D. Biller und M. Schmidt, Inorg. nucl. Chem. Letters **2**, 103 (1966).

<sup>7</sup> J. Silbiger und J. Fuchs, Inorg. Chem. **4**, 1371 (1965).

<sup>8</sup> U. Wannagat und R. Braun, Veröffentlichung in Vorbereitung.

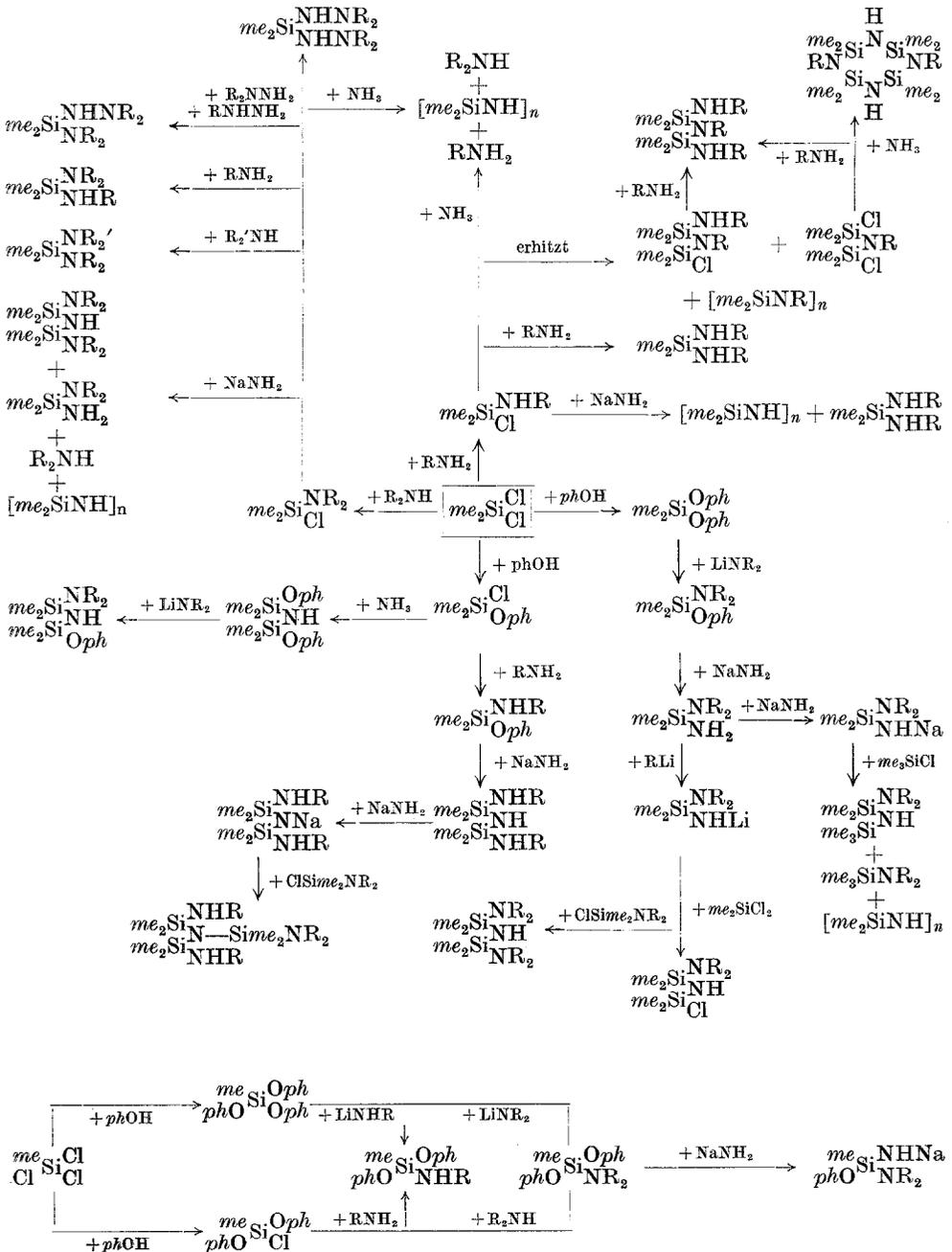
Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen I bis VI

Nr.	Name	Sdp. °C	Torr	$n_D^{20}$	$D_4^{20}$	$MR_L$		$MR_E$	
						ber.	gef.	ber.	gef.
<i>1,1,3,3,3-Pentamethyldisilazane</i>									
I	1-Diäthylamino-	75—78	12	1,4318				314,15	312,81
II	1-Diisobutylamino-	75—76,5	0,5	1,4393	0,8352	86,20	86,51	396,55	395,22
<i>1,1,1,3,3-Tetramethyldisilazane</i>									
III	1-Dipropylamino-3-chlor-	77—78°	10						
IV	1-Dipropylamino-3-dibutylamino-	120—122	0,1	1,4498	0,8580	113,46	112,64	522,54	521,55
<i>Tris(silyl)amine</i>									
V	Bis(trimethylsilyl)- (diäthylaminodimethylsilyl)-amin	98—100	1	1,4600	0,8838	91,29	90,08	418,02	424,39
VI	Bis(äthylaminodimethylsilyl)- (diäthylaminodimethylsilyl)-amin	100—102	0,5	1,4494	0,8941	106,86	104,70	507,58	505,49

Tabelle 2. Analytische Daten der Verbindungen I bis VI

Nr.	Summenformel	Molgew.		%C		%H		%N		%Si		%Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$C_9H_{20}N_2Si_2$	218,47		49,47	48,95	12,00	11,67	12,82	12,59	25,72	25,15		
II	$C_{13}H_{34}N_2Si_2$	274,59	279	56,86	56,70	12,48	12,73	10,20	10,15	20,46	20,13		
III	$C_{10}H_{27}ClN_2Si_2$	226,95		44,99	45,16	10,19	10,33	10,49	10,31	21,05	22,27	13,28	12,88
IV	$C_{18}H_{45}N_3Si_2$	359,74	364	60,10	60,25	12,61	12,63	11,68	11,59	15,62	15,57		
V	$C_{15}H_{34}N_2Si_3$	290,68	286	49,60	49,60	11,78	11,62	9,64	9,69	28,99	28,55		
VI	$C_{14}H_{40}N_4Si_3$	348,76	341	48,20	47,92	11,56	11,30	16,07	16,18	24,17	24,33		

Reaktionswege zur Darstellung (di)alkylaminosubstituierter Silylamine



legungen so sehr übertroffen, daß die Übersichtlichkeit in den einzelnen Teilmittellungen verlorenzugehen scheint. Es sei an dieser Stelle daher nach Abschluß der Untersuchungsreihe ein schematischer Rückblick über alle durchgeführten Operationen nach <sup>1</sup> und <sup>4</sup> wie auch dieser Mitteilung erlaubt.

### Experimenteller Teil

*Diäthylaminodimethylsilyl-trimethylsilyl-amin* (I) (= 1-Diäthylaminopentamethylidisilazan)

[Vgl. Rk. (2) und (3)]. Zu der auf 0° gekühlten Lösung von 16,8 g (0,1 Mol) Natrium-diäthylaminodimethylsilyl-amid<sup>1</sup> in 300 ml *PÄ* tropfen unter raschem Rühren innerhalb 10 Min. 10,8 g (0,1 Mol) Trimethylchlorsilan. Sofort bilden sich weiße Nebel und allmählich ein gallertiger Niederschlag. Nach 1stdg. Rückflußerhitzen, Filtrieren (gef. 6,2 g NaCl) und fraktionierter Destillation resultieren 7,3 g (0,05 Mol) Diäthylaminotrimethylsilan (Sdp.<sub>13</sub> 28—30°,  $n_D^{20}$  1,4117 [Lit. 1,4109]), 3,6 g (0,016 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan (Sdp.<sub>13</sub> 66—68°) und schließlich bei 75—78°/12 Torr 4,3 g (0,02 Mol; 20%) I als wasserklare Flüssigkeit.

*Diisobutylaminodimethylsilyl-trimethylsilyl-amin* (II) (= 1-Diisobutylaminopentamethylidisilazan)

[Vgl. Rk. (10)]. Zu 25,3 g (0,124 Mol) Diisobutylaminodimethylsilylamin<sup>4e</sup> in 200 ml *PÄ* (40/60°) tropfen unter Rühren innerhalb 15 Min. 53 ml (0,124 Mol) Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan). Unter Erwärmung des Reaktionsgemisches entweicht nach wenigen Min. Butan. Es wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nach Erkalten innerhalb 10 Min. 13,4 g (0,124 Mol) Trimethylchlorsilan zusetzt. Nach ca. 8stdg. Rückflußerhitzen ist die Umsetzung beendet. Vom fein verteilten, nicht filtrierbaren LiCl wird zuerst das Lösungsmittel, dann fraktioniert das wasserklare, wenig hydrolyseempfindliche Reaktionsprodukt II (21,5 g; 0,078 Mol; 63%) abdestilliert.

*Dipropylaminodimethylsilyl-dimethylchlorsilyl-amin* (III) (= 1-Dipropylamino-3-chlor-tetramethylidisilazan)

(Vgl. Rk. 11.) Die Reaktionsführung erfolgte analog zu II mit 20 g (0,115 Mol) Dipropylaminodimethylsilylamin<sup>4e</sup>, 49 ml (0,115 Mol) Butyllithium-Lösung und 16 g (0,12 Mol) Dimethyldichlorsilan in 300 ml Benzol. Nach teilweiser Abfiltrierung des LiCl lieferte die fraktionierte Destillation 5 g (0,025 Mol; 22%) Dipropylaminodimethylchlorsilan<sup>4a</sup> (Sdp.<sub>10</sub> 41—43°,  $n_D^{20}$  1,4376), 8 g (0,035 Mol; 31%) des etwas schleppend siedenden, der Analyse nach aber einheitlichen III, sowie 8 g eines hauptsächlich Polydimethylsilazane enthaltenden Rückstands. III ist etwas hydrolyseempfindlich und neigt zur Selbstersetzung; es geht schon nach wenigen Stdn. in eine gelbbraun gefärbte, trübe Lösung über.

*Dipropylaminodimethylsilyl-dibutylaminodimethylsilyl-amin* (IV) (= 1-Dipropylamino-3-dibutylamino-tetramethylidisilazan)

(Vgl. Rk. 12.) Die Reaktionsführung analog II mit 36,6 g (0,21 Mol) Dipropylaminodimethylsilylamin<sup>4e</sup>, 90 g (0,21 Mol) Butyllithium-Lösung und

46,5 g (0,21 Mol) Dibutylaminodimethylehlorosilan<sup>4a</sup> führte nach Abtrennen des LiCl und fraktionierter Destillation zu 56,5 g (0,157 Mol; 75%) des als wasserklare Flüssigkeit anfallenden IV.

*Bis(trimethylsilyl)-diäthylaminodimethylsilyl-amin (V)*

(Vgl. Rk. 7 und 8.) Es wurden 64,5 g (0,5 Mol) Dimethylehlorosilan innerhalb 20 Min. zu 91,68 g (0,5 Mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 500 ml siedendem Benzol zugetropft, wobei sich NaCl abschied, 2 Stdn. gerührt und zum Rückfluß erhitzt, dann 73,1 g (1,0 Mol) Diäthylamin zugegeben. Unter erneuter exothermer Reaktion fiel ein weiterer voluminöser weißer Niederschlag ( $[\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ), der nach weiterem 3stdg. Rühren und Rückflußerhitzen mit dem NaCl abfiltriert werden konnte. Die fraktionierte Destillation des Filtrats ergab 87 g (0,3 Mol; 60%) an V, einer wasserklaren, nur mäßig hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit.

*Bis(äthylaminodimethylsilyl)-diäthylaminodimethylsilyl-amin (VI)*

(Vgl. Rk. 9.) Zu 9,2 g (0,04 Mol) Natrium-bis(äthylaminodimethylsilyl)amid<sup>1</sup> in 200 ml *P*Ä werden 7,5 g (0,04 Mol) Diäthylaminodimethylehlorosilan<sup>4a</sup> zugegeben. Erst längeres Rückflußerhitzen führt zu einer feinen, allmählich immer stärker werdenden Trübung. Nach 12 Stdn. lassen sich 2,89 g Niederschlag (ber. 2,3 g NaCl) abfiltrieren. Aus der fraktionierten Destillation des Filtrats fallen 7,3 g (0,021 Mol; 50%) an VI an, einer wasserklaren, infolge Hydrolyse leicht nach der Äthylamin Komponente riechenden Flüssigkeit.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Jonas, Farbenfabriken Bayer (Leverkusen), für die Bereitstellung von Methylchlorosilanen als Ausgangssubstanzen für unsere Untersuchungen.