

1-Chlor-3-(di)alkylamino-disilazane

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen
117. Mitt.¹

Von

U. Wannagat² und D. Labuhn³

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 22. Juni 1973)

1-Chloro-3-(di)alkylamino-disilazanes. Chemistry of Silicon-Nitrogen Compounds, CXVII

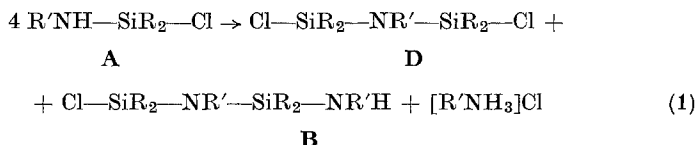
The 1-chloro-3-(di)alkylamino-disilazanes **1—18** were prepared according to equ. (2), characterized in their properties (Tab. 1) and confirmed in their structure (Tab. 2, 3). They could be transformed easily into disiltriazanes (equ. 3), but not be condensed into cyclotri- or -tetrasilazanes.

1. Einleitung

α, ω -Difunktionelle Oligosilazane sind wertvolle Bausteine zur Synthese anorganischer Ringsysteme⁴. Dabei spielen dihalogensubstituierte Derivate $X-(\text{SiR}_2\text{NR}')_n\text{SiR}_2-X$ einerseits, zweifach alkylaminosubstituierte Verbindungen $\text{H}-\text{NR}'-(\text{SiR}_2\text{NR}')_n\text{SiR}_2-\text{NR}'-\text{H}$ andererseits eine dominierende Rolle. Im letzteren Falle tritt eine doppelsinnige Funktion der Alkylaminogruppe insofern auf, als einmal unter Abspaltung der Wasserstoffatome, zum andern der gesamten Alkylaminogruppe $\text{R}'\text{NH}$ Kondensationsreaktionen durchgeführt werden können.

Gemischt difunktionelle Oligosilazane, mit Halogen in α - und Alkylaminogruppen in ω -Stellung, sind bisher ausgiebig nur im Falle der zweigliedrigen Chlor-alkylamino-diorganylsilane⁵ $\text{Cl}-\text{SiR}_2-\text{NR}'-\text{H}$ (A) und der sechsgliedrigen 1-Chlor-5-alkylamino-oktaorganyl-trisil-diazane⁶ $\text{Cl}-\text{SiR}_2-\text{NR}'-\text{SiR}_2-\text{NR}'-\text{SiR}_2-\text{NR}'-\text{H}$ (C) untersucht worden. Die dazwischen liegenden viergliedrigen 1-Chlor-3-alkylamino-pentaorganyl-disilazane (B) hatten wir zuvor nur in zwei Beispielen bei

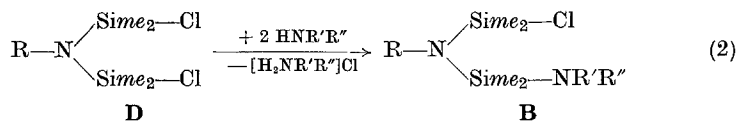
der Selbstzersetzung von (A) in schwer trennbarem Gemisch mit 1,3-Dichlor-disilazanen (D) erhalten⁷:



R = *me*, R' = *pr*, *bu*.

Nachdem Verbindungen des Typs D leicht zugänglich geworden waren⁸, machte auch ihre Überführung in die Titelverbindungen keine besonderen Schwierigkeiten.

2. Die Darstellung der 1-Chlor-3-(di)alkylamino-disilazane erfolgte durch Umsetzung des 2-Methyl- (D1) bzw. des 2-Äthyl-1,3-dichlor-1,1,3,3-tetramethyl-disilazans (D2) mit den entsprechenden Mono- und Dialkylaminen in Petroläther, wobei das Amin gleichzeitig als HCl-Fänger wirkte⁹:



In guten Ausbeuten (Tab. 1) entstanden dabei die Derivate 1—18:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	für R = <i>me</i>
R''	H	H	H	H	H	H	H	<i>me</i>	<i>et</i>	
R'	<i>et</i>	<i>pr</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>bu</i>	<i>i</i> <i>bu</i>	<i>hx</i>	<i>hx</i>	<i>me</i>	<i>et</i>	
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	für R = <i>et</i>

Obwohl 2 Mol Amin pro Mol 1,3-Dichlordisilazan eingesetzt werden mußten, wurde in keinem Fall die Bildung eines äquimolaren Gemisches von 1,3-Bis(alkylamino)-disilazan mit nicht umgesetztem Ausgangsprodukt beobachtet: das erste Halogenatom in D reagiert offensichtlich wesentlich rascher als das zweite. Dieses kann jedoch unter etwas intensiveren Bedingungen ebenfalls völlig gegen Organylaminogruppen ausgetauscht werden¹⁰.

Rk. (2) gestattet — im Gegensatz zu den älteren Bildungsweisen aus A nach Rk. (1) — nicht nur die Darstellung von 1-Chlor-3-dialkylamino-disilazanen (8, 9, 17, 18), sondern auch von 1-Chlor-3-alkylamino-disilazanen mit differierenden Substituenten in Position 2 und 3 (R bzw. R').

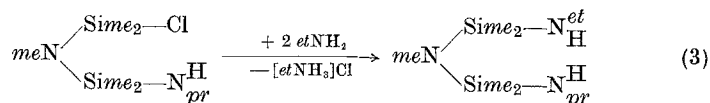
Reaktion (2): Zu einer Lösung von 0,3 Mol **D 1** bzw. **D 2**⁸ in 1000 ml absol. Petroläther (*PÄ*, 35/55°) tropfte man unter starkem Rühren bei Eiskühlung eine Lösung von 0,56 Mol des betreffendenamins in 800 ml *PÄ*. Danach wurde auf Raumtemp. erwärmt, weitere 10 Stdn. gerührt, vom Alkylammoniumchlorid filtriert, das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert und der Rückstand zweimal im Ölpumpenvakuum über eine *Vigreux*-Kolonne fraktioniert.

3. Eigenschaften und Reaktionen der 1-Chlor-3-(di)alkylamino-disilazane (**B**)

Die Verbindungen **1—18** der Stoffklasse **B** sind klare Flüssigkeiten. Ihre Siedepunkte unter vermindertem Druck, ihre Brechungsindices und Dichten sind in Tab. 1 niedergelegt. Eine thermische Empfindlichkeit zeigt sich bei der Destillation unter Normaldruck, die zu beginnender Selbstzersetzung unter Bildung von Alkylammoniumchloriden führt, wenn auch nicht so ausgeprägt wie bei den kürzerkettigen Verbindungen **A**⁷. Auch bei längerem Stehen in Ampullen scheiden sich aus **B** weiße Niederschläge ab; dagegen scheinen die Verbindungen in Lösung praktisch unbegrenzt haltbar zu sein.

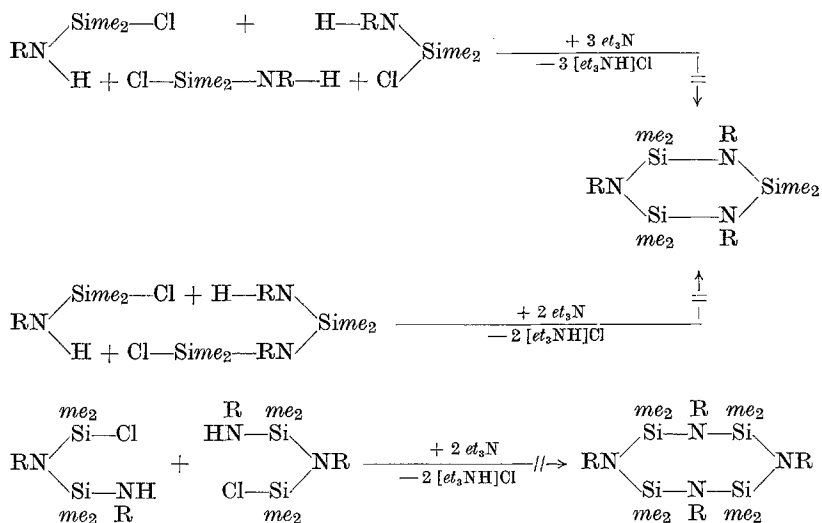
1—18 mischen sich gut mit den üblichen inerten Lösungsmitteln wie *PÄ*, Benzol, Chloroform oder Diäthyläther. Gegenüber Wasser, Alkoholen und Säuren sind sie, bedingt durch die SiCl- (und etwas minder auch durch die SiN-Gruppierung), recht empfindlich und werden von ihnen unter Zischen und Erwärmung zersetzt.

Umsetzungen mit weiteren Aminen führen u. a. zu Disiltriazanen mit verschiedenen Substituenten an allen drei N-Atomen¹⁰, so z. B.



Dagegen gelang es nicht, viergliedrige Einheiten (**B**) und zweigliedrige Einheiten (**A**) mit sich selbst oder miteinander in Gegenwart von Triäthylamin und in verdünnter Lösung gemäß den Aufbauprinzipien $2 + 2 + 2 \rightarrow 6$, $2 + 4 \rightarrow 6$ und $4 + 4 \rightarrow 8$ zu Cyclotrisilazanen (**E**) bzw. Cyclotetrasilazanen (**F**) zu kondensieren (Formel siehe S. 1460).

Die Ausgangskomponenten wurden auch nach stundenlangem Erwärmen unverändert zurückerhalten. Es zeigt sich immer wieder, daß eine NSiCl-Gruppierung im Hinblick auf Cl-Substituierungen reaktionsträger ist als eine ClSiCl- oder auch eine OSiCl-Gruppierung, vor allem dann, wenn die Cl-Substitution durch Kondensation mit einer HNSi-Gruppierung erfolgen soll.



4. Strukturbeweise für 1-Chlor-3-(di)alkylamino-disilazane (B)

erfolgten im wesentlichen über die totale Elementaranalyse in Verbindung mit einer ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Diäthyläther (Tab. 2), zum andern über die Molrefraktionen nach *Lorentz-Lorenz* und nach *Eisenlohr*.

Infrarot- wie NMR-Spektren sind der vielfachen Banden und Signale wegen weniger aufschlußreich. Wir kontrollierten jedoch über ein Perkin-Elmer-Infracord-Laborinstrument jeweils das Vorliegen der ν -NH-Bande bei 3400 cm^{-1} und der $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ -Bande im Bereich 900 bis 1000 cm^{-1} . Für die permethylsubstituierte Verbindung **8** sei zum Exempel das volle IR-Spektrum (mit Zuordnung; Beckman IR 11/12) mitgeteilt:

Bereich ν CH 2970 s , 2900 m , 2845 m , 2820 m , 2795 m ; $\delta_{\text{as}}(\text{N})\text{CH}_3$ 1450 w , $\delta_{\text{as}}(\text{Si})\text{CH}_3$ 1410 w , $\delta_{\text{s}}(\text{N})\text{CH}_3$ 1285 m , $\delta_{\text{s}}(\text{Si})\text{CH}_3$ 1258 vs , $\nu_{\text{as}}\text{CNC}$ 1180 s , ν NC 1060 s , $\nu_{\text{s}}\text{CNC}$ 990 s , $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ 920 vs , ρ SiCH₃ 835 vs , $\nu_{\text{as}}\text{CSiC}$ 805 vs , $\nu_{\text{s}}\text{CSiC}$ 695 m , 680 m , $\nu_{\text{s}}\text{SiNSi}$ 625 w ; ? 560 vw , ? 535 w , ν SiCl 460 m .

Die NMR-Spektren (in Chloroform als Lösungsmittel und innerer Standard) ließen in vielen Fällen erkennen, daß Ausgangsmaterial (1,3-Dichlordisilazane) nicht vollständig umgesetzt war, im Endprodukt mitgeschleppt wurde und erst nach vielfacher Destillation endgültig entfernt werden konnte. Für drei ausgesuchte reine Verbindungen seien nachfolgend die Signale angegeben [die relativen Intensitäten standen

Tabelle 1. Physikalische Daten der 1-Chlor-3-alkylamino-disilazane 1—18

Lfd. Nr.	R	R'	R''	°C	Sdp. Torr	n_D^{20}	D_4^{20}	MR _L		MR _E		Ausb., % nach Rk. (2)
								ber.	gef.	ber.	gef.	
1	me	et	H	75	5	1,4483	0,9532	63,48	63,21	325,58	325,76	67
2	me	pr	H	51	2	1,4468	0,9363	68,12	68,34	346,18	345,79	56
3	me	i _{pr}	H	77	5	1,4457	0,9320	68,12	68,34	346,18	343,46	54
4	me	bu	H	84	5	1,4485	0,9466	72,72	72,47	366,78	365,87	69
5	me	t _{bu}	H	66	2	1,4486	0,9430	72,72	72,49	366,78	366,55	73
6	me	cha	H	82	1	1,4568	0,9528	79,89	79,76	409,38	406,42	52
7	me	ha	H	77	0,5	1,4572	0,9365	82,04	81,73	407,98	409,51	56
8	me	me	me	74	10	1,4463	0,9548	63,59	62,87	323,23	325,42	51
9	me	et	et	56	1	1,4502	0,9435	72,87	72,10	366,90	365,43	69
10	et	et	H	74	4	1,4481	0,9434	68,12	67,83	346,18	346,02	56
11	et	pr	H	64	2	1,4498	0,9356	72,76	72,69	366,78	366,91	63
12	et	i _{pr}	H	57	1,5	1,4470	0,9335	72,76	72,43	366,78	366,14	58
13	et	bu	H	59	1	1,4522	0,9460	77,40	76,15	387,38	387,62	56
14	et	t _{bu}	H	56	1	1,4513	0,9378	77,40	76,72	387,38	387,50	58
15	et	cha	H	75	0,5	1,4670	0,9676	84,53	84,16	429,98	429,83	61
16	et	ha	H	81	0,5	1,4602	0,9367	86,68	86,26	428,58	430,68	51
17	et	me	me	77	10	1,4470	0,9415	68,15	67,84	344,83	345,82	53
18	et	et	et	62	1	1,4532	0,9383	77,51	76,86	386,03	388,13	61

Abkürzungen der Substituenten siehe ⁹. MR_E = Molrefraktion nach *Lorentz-Lorenz*, MR_L = Molrefraktion nach *Eisen-lohr*.

Tabelle 2. Analytische Daten der 1-Chlor-3-alkylamino-disilazane 1—18

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgew. ^a		%C		%H		%N		%Si		%Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	C ₇ H ₂₁ ClN ₂ Si ₂	224,93	220	37,37	37,24	9,43	9,15	12,46	12,13	24,98	25,00	15,76	15,83
2	C ₈ H ₂₃ ClN ₂ Si ₂	238,96	235	40,21	40,23	9,73	9,75	11,73	11,76	23,49	23,72	14,84	14,73
3	C ₈ H ₂₃ ClN ₂ Si ₂	238,96	234	40,21	40,51	9,73	9,59	11,73	11,50	23,49	23,89	14,84	14,45
4	C ₉ H ₂₅ ClN ₂ Si ₂	252,99	248	42,72	42,86	9,98	9,92	11,08	10,28	22,21	22,06	14,01	13,79
5	C ₉ H ₂₅ ClN ₂ Si ₂	252,99	247	42,72	43,17	9,98	10,07	11,08	10,60	22,21	22,31	14,01	13,36
6	C ₁₁ H ₂₇ ClN ₂ Si ₂	279,03	274	47,34	47,31	9,77	9,87	10,04	9,81	20,14	20,27	12,71	12,42
7	C ₁₁ H ₂₉ ClN ₂ Si ₂	281,05	276	47,01	47,30	10,42	10,53	9,97	10,26	19,99	19,54	12,61	12,36
8	C ₇ H ₂₁ ClN ₂ Si ₂	224,93	219	37,37	36,84	9,43	8,75	12,46	11,81	24,98	24,50	15,76	15,48
9	C ₉ H ₂₅ ClN ₂ Si ₂	252,99	247	42,72	42,36	9,98	9,72	11,08	11,41	22,21	22,45	14,01	14,26
10	C ₈ H ₂₃ ClN ₂ Si ₂	238,96	233	40,21	40,10	9,72	10,24	11,73	11,64	23,50	23,41	14,84	15,02
11	C ₉ H ₂₅ ClN ₂ Si ₂	252,99	247	42,72	42,56	9,98	9,99	11,08	11,06	22,20	22,16	14,01	14,26
12	C ₉ H ₂₅ ClN ₂ Si ₂	252,99	247	42,72	43,20	9,98	10,01	11,08	11,33	22,20	21,89	14,01	14,24
13	C ₁₀ H ₂₇ ClN ₂ Si ₂	267,02	262	44,98	44,89	10,22	9,91	10,49	10,25	21,04	20,91	13,27	13,57
14	C ₁₀ H ₂₇ ClN ₂ Si ₂	267,02	261	44,98	45,19	10,22	10,06	10,49	10,42	21,04	20,49	13,27	12,56
15	C ₁₂ H ₂₉ ClN ₂ Si ₂	293,06	285	49,18	49,12	9,99	10,52	9,56	9,64	19,17	19,02	12,10	12,38
16	C ₁₂ H ₃₁ ClN ₂ Si ₂	295,08	292	48,84	49,01	10,62	10,46	9,50	9,07	19,03	18,80	12,01	12,24
17	C ₈ H ₂₃ ClN ₂ Si ₂	238,96	233	40,21	40,30	9,72	10,14	11,73	11,55	23,50	23,58	14,84	15,11
18	C ₁₀ H ₂₇ ClN ₂ Si ₂	267,02	261	44,98	45,50	10,22	11,00	10,49	10,25	21,04	20,88	13,27	13,62

^a Ebullioskopisch in Diäthyläther.

in guter Übereinstimmung mit den angegebenen Formeln; alle Zahlenangaben in τ (ppm)].

	$\frac{N}{N}Si(CH_3)_2$	$\frac{N}{Cl}Si(CH_3)_2$	C—CH ₃	C—CH ₂ —C	$N\frac{CH_3}{CH_3}$	N(CH ₃)	N—CH ₂ —C
2	9,83	9,49	9,11(<i>T</i>)	8,68(<i>M</i>)		7,46	
8	9,96	9,63			7,60	7,55	
13	9,88	9,53		8,88(<i>M</i>)			7,22(<i>M</i>)

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln, sowie der Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen.

Literatur

- ¹ 116. Mitt.: U. Wannagat und D. Labuhn, Mh. Chem. **104**, 1453 (1973).
- ² Sonderdrucke über Prof. Dr. U. Wannagat, Inst. f. Anorg. Chemie der Techn. Univ., Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland.
- ³ Mit Auszügen aus der Dissertation D. Labuhn, Techn. Univ. Braunschweig 1973.
- ⁴ U. Wannagat, Chemiker-Ztg. **97**, 105 (1973).
- ⁵ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1889 (1965).
- ⁶ L. Gerschler und U. Wannagat, J. organometal. Chem. **29**, 217 (1971).
- ⁷ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **96**, 1895 (1965).
- ⁸ U. Wannagat und E. Bogusch, Mh. Chem. **102**, 1806 (1971).
- ⁹ *me* = Methyl, *et* = Äthyl, *pr* = n-Propyl, *i*pr = Isopropyl, *bu* = n-Butyl, *t*bu = tert. Butyl, *hx* = n-Hexyl, *chx* = Cyclohexyl.
- ¹⁰ U. Wannagat und D. Labuhn, unveröffentlicht; siehe auch ³.

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mülkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder, Schweizertalstraße 8-10, A-1130 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien

Printed in Austria