

Einfache Wege zu Tetramethyl- und zu Pentamethyl- 1,3-dichlordisilazan

Beiträge zur Chemie der
Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 118. Mitt.¹

Von

H.-J. Wismar und U. Wannagat²

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

(Eingegangen am 22. Juni 1973)

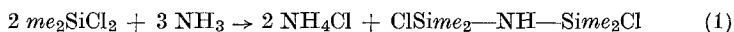
*Simple Routes to Tetramethyl- and Pentamethyl-1,3-dichloro-
disilazanes. Chemistry of Silicon—Nitrogen Compounds CXVIII.*

At 0° dimethyldichlorosilane reacts with cooled gaseous ammonia in strictly stoichiometrical proportions (2 : 3) according to the steps **1** → **2** → **3** only (scheme 1) affording tetramethyldichlorodisilazane in high yield. The analogous reaction with gaseous methylamine affords pentamethyldichlorodisilazane via the steps **1** → **4** → **5** (scheme 2). All earlier preparations of the two compounds have been much more complex. Ethylamine, in contrast, gives only dimethylchloro-ethylaminosilane. At room temperature its condensation and ethylaminolysis reactions are comparably fast, resulting in an inseparable mixture of 1,3-dichloro- and 1-chloro-3-ethylamino-2-ethyl-1.1.3.3-tetramethyldisilazane.

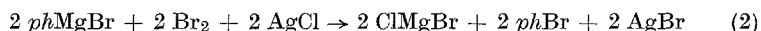
1. Tetramethyl-1,3-dichlor-disilazan

1,3-Dichlordisilazane sind sehr reaktionsfähige und außerordentlich vielseitige Bausteine für die Synthese SiN-haltiger Verbindungen. Ein Überblick hierüber findet sich in ³, weiteres in ¹ sowie ⁴⁻⁸.

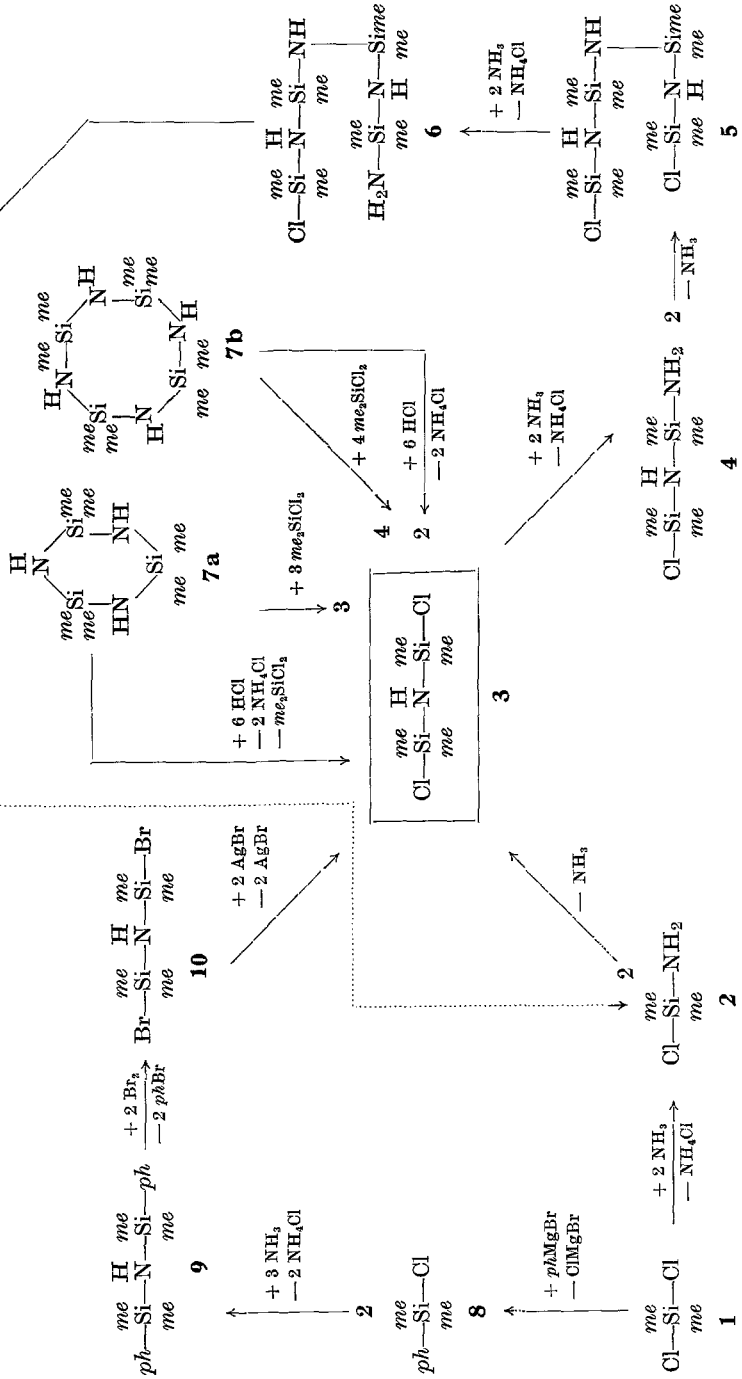
Der einfachste Vertreter dieser Stoffklasse, das Tetramethyl-1,3-dichlor-disilazan, wurde erstmalig auf sehr umständlichem Wege hergestellt und nur in geringen Mengen, verunreinigt, erhalten ⁹. Die Reaktionsschritte **1** → **8** → **9** → **10** → **3** nach Schema 1 lassen sich zusammenfassen in die nützlichen Schritte ¹⁰



und die überflüssigen



Schema 1. Reaktionssschritte zu Tetramethyl-1,3-dichlor-disilazan (nicht isoliert: 2, 4, 5, 6)



Eine Umsetzung von Dimethyldichlorsilan **1** mit Ammoniak analog Rk. (1) führt jedoch, wie schon seit 1948 bekannt, in hoher Ausbeute zu einem nahezu äquimolaren Gemisch von Hexamethylcyclotrisilazan (**7 a**) und Oktamethylcyclotetrasilazan (**7 b**)¹¹. Diese Ringsysteme ließen sich, wie wir später fanden, mit HCl¹², oder noch günstiger mit Dimethyldichlorsilan¹³, zu Tetramethyl-1,3-dichlor-disilazan (**3**) spalten. Danach erkannten wir, daß sich die beiden Ringsysteme nur gemäß den Reaktionsschritten **1** bis **7** aufbauen konnten¹⁴ und daß dabei die Stufe der Titelverbindung (**3**) durchlaufen werden mußte. Es lag somit nahe, die Reaktionsbedingungen herauszufinden, unter denen man **3** auf dem Wege von **1** zu **7** abfangen konnte. Dies gelang leichter als gedacht.

Man kondensiert 17,0 g NH₃ (1 Mol) in eine auf — 50° gehaltene Kühlfalle und läßt es dann sehr langsam in eine auf 0° gekühlte und stark gerührte Lösung von 86 g (0,67 Mol) Dimethyldichlorsilan in 1000 ml Petroläther (*P.Ä.*, 40/60°) abdampfen. Nach etwa 12 Stdn. ist der Vorgang beendet. Man erhitzt kurz zum Rückfluß, filtriert vom angefallenen NH₄Cl (gef. 34,2 g; ber. 35,7 g), destilliert das Lösungsmittel vorsichtig ab und erhält durch frakt. Destillation des Rückstands im Wasserstrahlvakuum neben geringen Anteilen an nicht umgesetztem Dimethyldichlorsilan 58,2 g (0,29 Mol) Tetramethyl-1,3-dichlor-disilazan; Ausb. 86%.

Man kann NH₃ auch direkt aus einer Stahlflasche in die Dimethyldichlorsilanlösung einleiten. Nach einiger Erfahrung lernt man aus der Menge des gebildeten NH₄Cl-Niederschlags das rechtzeitige Abstoppen des NH₃-Zuleitens.

Die hohe Ausbeute an Tetramethyl-1,3-dichlor-disilazan unter den gegebenen Reaktionsbedingungen beweist, daß unter den Reaktionsschritten des Schemas **1** → **2** mäßig schnell, **2** → **3** schnell, **3** → **4** wieder nur mäßig schnell, auf jeden Fall aber wesentlich langsamer als **1** → **2** abläuft.

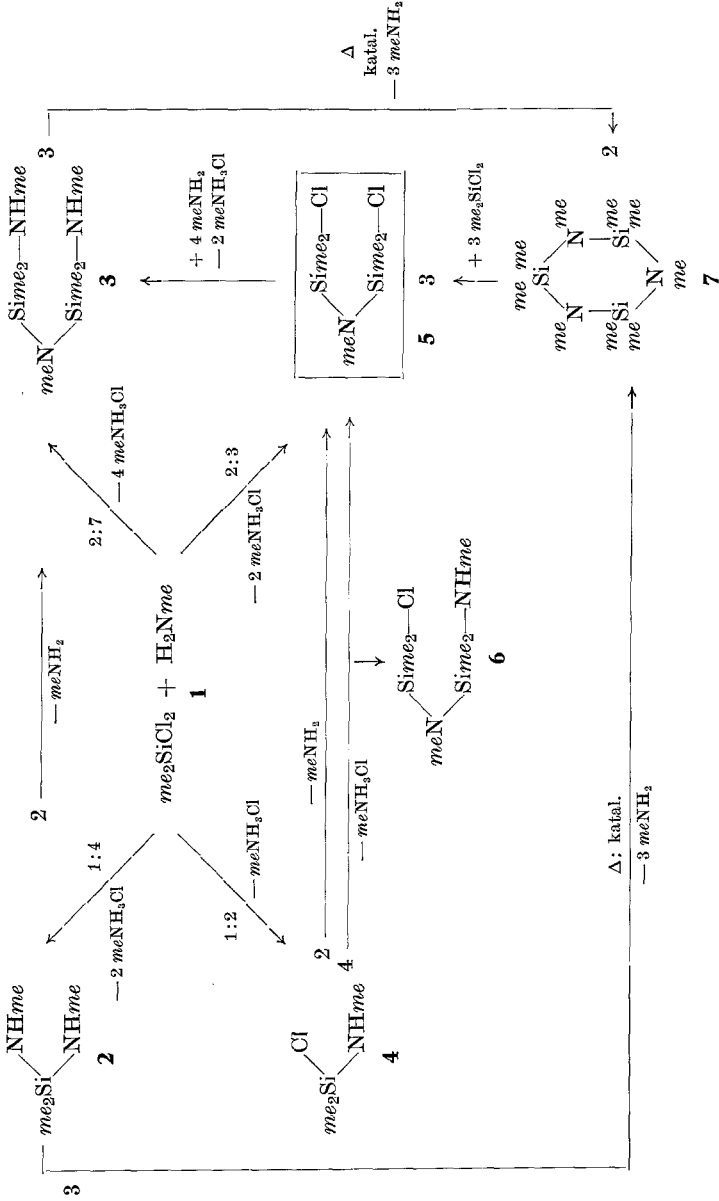
Die Identifizierung des Tetramethyl-1,3-dichlor-disilazans erfolgte über Sdp₁₃. 66—69°, n_D^{20} 1,4411 und τ Si(CH₃)₂ = 9,57 ppm (in Benzol) des ¹H-NMR-Spektrums.

2. Pentamethyl-1,3-dichlor-disilazan,

das als difunktionaler Baustein für SiN-Ringsynthesen¹⁵ noch wichtiger geworden ist als das Tetramethyl-1,3-dichlor-disilazan, konnte bisher ebenfalls nur durch Spaltung des Nonamethylcyclotrisilazans mit Dimethyldichlorsilan in relativ langwierigem Verfahren gewonnen werden^{3, 16} (vgl. Schema 2, **7** → **5**).

Die Reaktionen von Dimethyldichlorsilan mit Methylamin¹⁷ führten je nach Verhältnis der Reaktionspartner entweder zu Bis(methylamino)-dimethylsilan (**2**), zu 1,3-Bis(methylamino)-pentamethyl-disilazan (**3**) (als dem Hauptprodukt der erschöpfenden Methylaminolyse) oder zu Chlor-methylamino-dimethylsilan (**4**), das rasch in ein nicht trennbares

Schema 2. Die Reaktionsprodukte aus Dimethyldichlorsilan und Methylamin (nicht ischiert 4, 6)

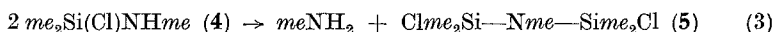


Gemisch aus 1-Chlor-3-methylamino-pentamethyl-disilazan (**6**) und der Titelverbindung **5** weiter zerfiel¹⁸. Thermische Behandlung von **2** oder **3** in Gegenwart katalytischer Mengen an Ammoniumsulfat ergab das Nonamethylcyclotrisilazan (**7**)¹⁷ (Schema 2).

Es gelang nunmehr, unter ähnlichen Bedingungen wie bei Tetramethyl-1,3-dichlor-disilazan, auch das Pentamethyl-1,3-dichlor-disilazan (**5**) in einem Schritt und in hoher Ausbeute darzustellen.

32,2 g (1,03 Mol) auf — 50° vorkondensiertes Methylamin ergaben beim langsamen Einleiten (12 Stdn.) unter starkem Rühren in 19,2 g (0,69 Mol) Dimethyldichlorsilan und 1000 ml *PÄ* bei 0° neben 43,1 g Methylammoniumchlorid (ber. 46,6 g) nach der destillativen Aufarbeitung 67,1 g (0,31 Mol) **5** (Ausb. 90%).

Die überraschend hohe Ausbeute an Pentamethyldichlordisilazan (**5**) läßt auch hier den zwingenden Schluß zu, daß das bei 0° aus Dimethyldichlorsilan (**1**) und Methylamin primär und mäßig rasch entstehende Dimethyl-chlor-methylamino-silan (**4**) rasch unter Methylaminabspaltung in **5** zerfällt:



und dieses mit neu hinzukommendem Methylamin wesentlich langsamer weiter reagiert als das eingesetzte Dimethyldichlorsilan.

So wird sich auch bei einem Ansatz $\text{me}_2\text{SiCl}_2/2 \text{meNH}_2$ nicht zuerst quantitativ (nicht isolierbares) **4** bilden und dieses anschließend in meNH_3Cl , **5** und **6** zerfallen — eine Reaktionsfolge, die bei Alkylresten $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ mit $n \geq 3$ (anstelle CH_3) durchaus stattfindet und durch Isolierung der 4-, 5- und 6-analogen Derivate bewiesen ist¹⁸ —, sondern das über die Schritte **1**, **4**, **5** gebildete (vgl. auch Rk. 3) Pentamethyldichlorsilan mit dem restlichen Methylamin in ein Gemisch von **5** und **6** verwandeln.

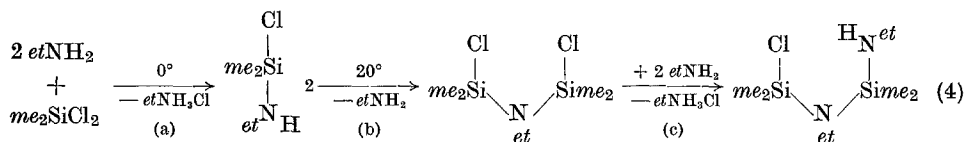
So darf man schließlich auch annehmen, daß das bei der Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit überschüssigem eingeleiteten Methylamin bei 20° als Hauptprodukt (70%) gebildete Bis(methylamino)pentamethyl-disilazan nicht so sehr über die Reaktionsschritte $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, als vielmehr auf dem Wege $1 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ [$\rightarrow 6$] $\rightarrow 3$ entsteht.

Das Pentamethyl-1,3-dichlor-disilazan wurde identifiziert³ durch $\text{Sdp.}_{13} 69\text{—}71^\circ$, $n_D^{20} 1,4497$ und $\tau \text{Si}(\text{CH}_3)_2 9,54$, $\text{N}(\text{CH}_3) 7,48$ ppm (Verhältnis 4 : 1; in Benzol).

3. Chlor-äthylamino-dimethylsilan

Führt man eine der Ammonolyse und Methylaminolyse bei 0° entsprechende Äthylaminolyse durch, so kann man aus dem Reaktionsansatz nur mehr das Chlor-äthylamino-dimethylsilan als eine sehr reaktionsfreudige und sich bei Raumtemperatur leicht selbstzersetzende

Verbindung isolieren. Die Selbstkondensation unter Äthylaminabspaltung läuft offensichtlich bei 0° nur noch sehr langsam ab, und bei 20° tritt dieser Kondensationsreaktion eine etwa gleich schnelle Cl-Substitution an die Seite, so daß sich nur noch — destillativ kaum trennbare — Gemische von 1,3-Dichlor-2-äthyl-tetramethyldisilazan und 1-Chlor-2-äthyl-3-äthylamino-tetramethyldisilazan ausbilden:



Aus einer Kühlfalle dampfen 18 g (0,4 Mol) vorkondensiertes Äthylamin langsam (15 Stdn.) in eine eisgekühlte, stark gerührte Lösung von 25,82 g (0,2 Mol) Dimethyldichlorsilan in 1000 ml *PÄ* (40/60°). Man filtriert vom Äthylammoniumchlorid, zieht den *PÄ* ab und arbeitet das Reaktionsgemisch destillativ im Vakuum auf. Die Kapitelverbindung **4** fällt dabei in einer Ausb. von 22,9 g (83%) an.

Chlor-äthylamino-dimethylsilan ist eine wasserklare Flüssigkeit, Sdp.₂₅ 34°. In *PÄ* hält sie sich bei Raumtemperatur einige Tage, doch tritt in Substanz rasch Trübung durch Äthylammoniumchloridabscheidung auf. Nur bei —60° kann man sie für einige Zeit unzersetzt aufbewahren.

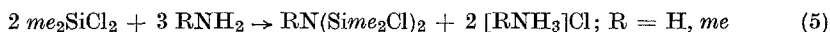
Die Identifizierung erfolgte durch Massen-, NMR- und IR-Spektren. Das Massenspektrum zeigt den Molpeak *M* bei *m/e* = 137 (mit erwartetem Isotopenmuster; C₄H₁₂ClNSi Molgew. ber. 137,69) sowie stärkere Fragmente bei *m/e* = 122 (*M* — CH₃), 102 (*M* — Cl), 93 (*M* — C₂H₅NH) und 63 (SiCl), deren evtl. Cl-Gehalt leicht durch das ³⁵Cl : ³⁷Cl-Isotopenverhältnis erkennbar war. Bringt man die bei —60° aufbewahrte Substanz unmittelbar zur Massenanalyse, findet man als höchsten Peak nur den Molpeak. Schon nach kurzem Stehenlassen der Probe bei Raumtemperatur jedoch zeigen Peaks bei höheren Massen als *M* die beginnende Kondensation der Substanz.

Im ¹H-NMR-Spektrum (mit Benzol als Lösungsmittel und innerem Standard) finden sich in der erwarteten Intensitätsverteilung Signale bei τ = 7,25 (N—CH₂—), 9,00 (C—CH₃) und 9,63 ppm (Si—CH₃). Das N—CH₂-Signal der Äthylgruppe erscheint dabei nicht als Quartett, sondern ist durch das benachbarte H-Atom an N im Verein mit der Si-Substitution an N zu einem Multiplett aufgespalten. Ein IR-Spektrum wurde von der Verbindung im Gaszustand aufgenommen. Es zeigt die erwarteten charakteristischen Banden in cm⁻¹ für ν NH 3400 vw, ν CH 2965 vs, 2930 vs, 2875 vs, δ CH₃ 1465 m, 1265 vs, ν CN, ν CC 1130 s, 1090 w, 1035 s, ρ SiCH₃ 822 vs, ν_{as}CSiC 800 vs, ν_sCSiC 690 m, ν SiN 550 s, ν SiCl 480 m.

4. Zur Aminolyse des Dimethyldichlorsilans

Aminolysen des Dimethyldichlorsilans mit höheren Alkylaminen sind bereits früher durchgeführt worden^{18, 19}.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Der Aminolyse von Dimethyldichlorsilan bei 0° zu Cl—Sime₂—NHR folgt mit R = H, *me* eine so rasche Kondensation des primär gebildeten Chlor-amino-silans, daß das rückgebildete RNH₂ mit noch unverbrauchtem me₂SiCl₂ weiterreagieren und somit eine Gesamtreaktion



erreicht werden kann. Dabei wird offensichtlich das erste der beiden Cl-Atome am Si des me₂SiCl₂ viel rascher angegriffen als die einzigen Cl-Atome am Si des RN(Sime₂Cl)₂.

Im Falle R = *et* bleibt bei 0° die Reaktion auf der Stufe des Chlor-amino-silans stehen (Rk. 4 a), doch setzt schon bei 20° gemäß Rk. 4 b Kondensation zum 1,3-Dichlordisilazan ein. Das hierbei abgespaltene RNH₂ reagiert vergleichbar rasch mit überschüss. me₂SiCl₂ wie mit den Cl-Atomen des 1,3-Dichlordisilazans (Rk. 4 c).

Für höhere R (*pr*, ^{*i*}*pr*, *bu*, ^{*i*}*bu*)^{18, 19} bleibt auch bei 20° die Reaktion auf der Stufe der Chlor-amino-silane stehen. Das erst bei erhöhter Temperatur durch Kondensation abgespaltene RNH₂ substituiert gleichzeitig eines der beiden Cl-Atome des primär gebildeten 1,3-Dichlordisilazans analog Rk. 4 c.

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

Literatur

- ¹ 117. Mitt.: U. Wannagat und D. Labuhn, Mh. Chem. (vorstehend).
- ² Dr. H. J. Wismar und Prof. Dr. U. Wannagat, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland.
- ³ U. Wannagat und E. Bogusch, Mh. Chem. **102**, 1806 (1971).
- ⁴ U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, Mh. Chem. **102**, 1825 (1971).
- ⁵ U. Wannagat, E. Bogusch, P. Geymayer und F. Rabet, Mh. Chem. **102**, 1844 (1971).
- ⁶ U. Wannagat, E. Bogusch und F. Rabet, Z. anorg. allgem. Chem. **385**, 261 (1971).
- ⁷ U. Wannagat und S. Meier, Z. anorg. allgem. Chem. **392**, 179 (1972).
- ⁸ U. Wannagat und D. Labuhn, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck).
- ⁹ H. Kriegsmann und G. Engelhardt, Z. anorg. allgem. Chem. **310**, 100, 320 (1961).
- ¹⁰ *me* = Methyl, *et* = Äthyl, *ph* = Phenyl.

- ¹¹ *S. D. Brewer* und *C. P. Haber*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3888 (1948).
- ¹² *U. Wannagat*, *E. Bogusch* und *P. Geymayer*, *Mh. Chem.* **95**, 801 (1964).
- ¹³ *U. Wannagat*, *Angew. Chem.* **77**, 626 (1965).
- ¹⁴ *U. Wannagat*, *L. Gerschler* und *H.-J. Wismar*, *Mh. Chem.* **102**, 1834 (1971).
- ¹⁵ *U. Wannagat*, *Chemiker-Ztg.* **97**, 105 (1963).
- ¹⁶ *U. Wannagat*, *E. Bogusch* und *F. Höfler*, *J. organomet. Chem.* **7**, 203 (1967).
- ¹⁷ *U. Wannagat* und *L. Gerschler*, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* **7**, 285 (1971).
- ¹⁸ *U. Wannagat* und *G. Schreiner*, *Mh. Chem.* **96**, 1895 (1965).
- ¹⁹ *U. Wannagat* und *G. Schreiner*, *Mh. Chem.* **96**, 1889 (1965).