

Zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Bis(organylamino)silane

Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 154. Mitt.¹

Ulrich Wannagat* und Siegbert Klemke²

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 18. Dezember 1978. Angenommen 22. Dezember 1978)

Preparation of Asymmetrically Substituted Bis(organylamino)silanes

The title compounds $R_2Si(NHR^1)(NHR^2)$ (**B**) were prepared according to Equ. (2) and (3) and via formerly unknown diphenyl-chloro-organylamino-silanes (**A**) as intermediates. The complex course of formation of **B** in competition with $R_2Si(NHR^1)_2$ (**C**) and $R_2Si(NHR^2)_2$ (**D**) (Scheme 1, Equ. (4)-(7), Table 2) was investigated in detail. Results of thermal rearrangement of **B** are given in Table 5. Five novel **A** and six novel **B** compounds are confirmed by properties, elemental and structural data (Tables 1, 3 and 4).

[*Keywords: Diphenyl-chloro-organylamino-silanes; Silanes, asymmetrically substituted bis(organylamino)—; Thermal rearrangement, silanes*]

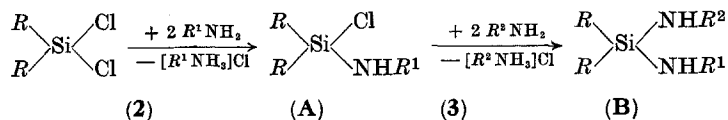
1. Einführung

Auf dem Wege zur Darstellung von Cyclodisilazanen mit verschiedenen Liganden an jedem Ringglied³ stellten wir fest, daß Bis-(organylamino)silane mit zwei verschiedenen Organylsubstituenten noch nicht beschrieben worden waren. Wir untersuchten sie daher näher, vor allem, um Erfahrungen über den eventuellen Austausch der Organylamino-Gruppen



bei thermischer Belastung zu sammeln.

Die Darstellung der Bis(organylamino)silane (**B**) erfolgte über die Chlororganylamino-silane (**A**) gemäß Rkk. (2), (3):



<i>R</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>me</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i>	<i>ph</i> *
<i>R</i> ¹	<i>me</i>	<i>et</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>chx</i>	<i>bz</i>	<i>chx</i>	<i>bz</i>	<i>bz</i>	<i>chx</i>	<i>bz</i>	<i>bz</i>	<i>bz</i>	<i>chx</i>
<i>R</i> ²							<i>et</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>et</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	<i>et</i>

A 1 2 3 4 5 6 7 B 1 2 3 4 5 6

2. Diphenyl-chlor-organylamino-silane (A 1—A 5)

Während Dimethyl-chlor-organylamino-silane wie **A 6** und **A 7** bereits gut untersucht waren⁴, fehlten Angaben über entsprechende Diphenyl-Derivate. Sie ließen sich in den Verbindungen **A 1** bis **A 5** ohne Schwierigkeiten gemäß Rk. (2) durch Zutropfen des Amins zum Chlorsilan in guten bis sehr guten Ausbeuten (vgl. Tab. 1) darstellen. Lediglich im Falle des Benzylamins hatte sich gebildetes **A 5** bei der destillativen Aufarbeitung in starkem Maße unter Bildung von Bis-(benzylamino)diphenylsilan zersetzt, so daß die Reinausbeute nur noch bei 50% lag, während im Rohprodukt 85% **A 5** nachgewiesen werden konnten. In **A 1** und **A 2** war das Cl unterhalb — 30 °C so unbeweglich, daß selbst bei umgekehrtem Zutropfen des Chlorsilans zum Alkylamin ausschließlich das Mono-alkylamino-silan entstand.

A 1—3 sind farblose Flüssigkeiten, **A 4—5** kristallisieren nach der Destillation (Kühlschrank). Infolge der beiden Phenylgruppen liegen die Siedepunkte selbst im Feinvakuum relativ hoch, doch werden dabei keine Selbstzersetzungen wie im Falle der Dimethylchloralkylamino-silane⁵ beobachtet. Allerdings beginnen sich in kondensierter Phase **A 1** (allmählich), **A 2** und **A 3** (etwas langsamer) ebenfalls zu zersetzen. **A 1—5** lösen sich gut in inerten organischen Lösungsmitteln wie Petrolether, Benzol, Methylenchlorid. Sie sind erwartungsgemäß recht empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Die physikalischen Daten der **A** sind aus Tab. 1 zu ersehen. Ihre Zusammensetzung wurde durch Elementaranalysen, Molmassebestimmungen (Tab. 3) und Molfraktionen (Tab. 1) abgesichert, ihre Struktur über Protonenresonanz-

* Abkürzungen gemäß Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Silicium Teil C: *me* = CH₃, *et* = C₂H₅, *i**pr* = CH(CH₃)₂, *chx* = CH(CH₂)₅, *bz* = CH₂C₆H₅, *ph* = C₆H₅.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Diphenylchlororganylaminosilane $ph_2ClSiNHR$ (A) und der Bis(organylamino)-silane $R_2Si(NHR)_2$ (B)

Lfd. Nr.	R	R ¹	R ²	Schmp., [°C]	Sdp., [°C]	Sdp., [Torr]	n_D^{20}	D_4^{20} [g·ml ⁻¹]	MR_L^*		MR_E		Ausbeute %	
									ber.	gef.	ber.	gef.	Rk.	Rk.
A1	<i>me</i>			108	0,2		1,5788	1,1321	72,67	72,72	390,7	391,2	(2a)	75
2	<i>et</i>			120	0,5		1,5688	1,1098	77,31	77,27	411,3	410,8	(2a)	78
3	<i>i</i> <i>pr</i>			116	0,1		1,5584	1,0856	81,95	81,97	431,9	429,9	(2b)	79
4	<i>cha</i>		28	142	0,1								(2b)	90
5	<i>bz</i>		30	174	0,3								(2b)	53
B1	<i>me</i>	<i>bz</i>	<i>et</i>	98	4		1,4938	0,9297	65,11	65,23	313,4	311,3	(2), (3b)	42
2	<i>me</i>	<i>bz</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	105	4,5		1,4892	0,9173	69,75	70,00	334,0	331,2	(2), (3b)	30
3	<i>me</i>	<i>cha</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	71	2,5		1,4532	0,8672	66,56	66,86	314,7	311,6	(2), (3b)	31
4	<i>ph</i>	<i>bz</i>	<i>et</i>	26	0,08								(2), (3b)	75
5	<i>ph</i>	<i>bz</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	31	0,01								(2), (3b)	55
6	<i>ph</i>	<i>cha</i>	<i>et</i>	149	0,1		1,5576	1,0261	101,8	101,9	507,8	505,5	(2), (3b)	60

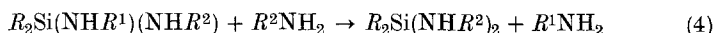
* MR_L Molrefraktion nach Lorentz-Lorentz, MR_E Molrefraktion nach Eisenlohr.

spektren (Tab. 4) wie Massenspektren (Tab. 3) bestätigt. Die Basispeaks BP leiten sich ab bei **A 2** aus M^+ minus CH_3 bzw. minus NHet , bei **A 3** aus M^+ minus CH_3 , bei **A 4** aus M^+ minus $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H})$, bei **A 5** aus M^+ minus Cl Si NH bz.

3. Zur Darstellung unsymmetrisch organylsubstituierter Bis(organyl-amino)silane (**B**)

Die Darstellung der Titelverbindungen auf dem allgemeinen Weg der Reaktionen (2), (3) wurde von uns vielfältig modifiziert:

a) Man geht von $R_2\text{SiCl}_2$ aus, isoliert **A** und setzt dieses weiter mit $R^2\text{NH}_2$ um, wobei $R^1\text{NH}_2$ stets höher siedend als $R^2\text{NH}_2$ gewählt wurde, um eventuelle Umaminierungen nach

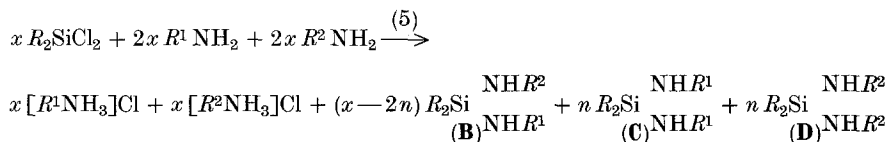


bei thermischen Belastungen zu vermeiden.

b) Man geht wieder von $R_2\text{SiCl}_2$ aus und läßt wie bei a) primär **A** entstehen, isoliert dieses aber nicht, sondern setzt nach Abfiltrieren des $[\text{R}^1\text{NH}_3]\text{Cl}$ direkt weiter mit $R^2\text{NH}_2$ um. Es war hierbei abzuwägen, in welchem Maße die Verluste bei der Isolierung von **A** gegen Störungen durch das Mitschleppen von Nebenprodukten aus Rk. (2) wettgemacht wurden.

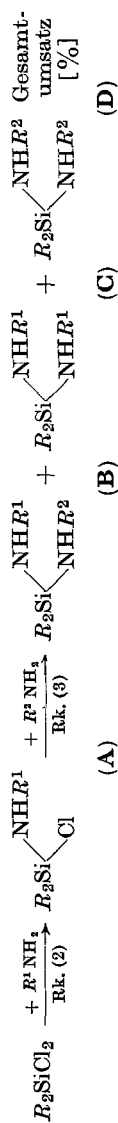
c) In der Annahme, daß $R^1\text{NH}_2$ und $R^2\text{NH}_2$ nahezu gleich schnell mit $R_2\text{SiCl}_2$ wie auch mit $R_2\text{SiCl}(\text{NHR})$ reagieren würden, schien die Durchführung der Reaktionen (2) und (3) in einem Schritt durch Umsetzung von $R_2\text{SiCl}_2$ mit einem Gemisch von $R^1\text{NH}_2$ und $R^2\text{NH}_2$ prüfungswert. Sie erwies sich aber als ungeeignet in Konkurrenz zu a) und b).

Die über b) erzielten Ausbeuten sind in Tab. 1 enthalten. Während die Phenylderivate **B 4—6** in guter Ausbeute (55—75%) entstanden, waren sie für die Methylderivate **B 1—3** mit 30—40% bestenfalls befriedigend. Hier trat offensichtlich primär gebildetes **A** mit noch vorhandenem $me_2\text{SiCl}_2$ in Konkurrenz um zutropfendes $R^1\text{NH}_2$, während sich das Cl in $ph_2\text{SiCl-NHR}^1$ als weit weniger reaktionsfreudig erwies. Die verwickelten Reaktionsverhältnisse, die sich in Gleichung (5) zusammenfassen lassen



gehen aus Schema 1 etwas anschaulicher hervor.

Tabelle 2. Reaktionsausbeuten bei der Darstellung unsymmetrisch substituierter Bis(organylamino)silane (in %, bezogen auf eingesetztes Si; Produktverhältnis der isolierten Verbindungen in eckigen Klammern)



Methode	R =	R ¹ =	nicht isoliert	R ² =	31	20	19	70
1 b	me	chx		<i>i</i> pr	[44]	[29]	[27]	
2 b	me	bz		et	42	18	12	72
3 c	me	bz/et			[58]	[25]	[17]	69
4 b	me	et		bz	9	56	4	
					[13]	[81]	[6]	88
					6	13	69	
					[7]	[15]	[78]	
			isoliert		Rk. (3)	gesamt		
						α	β	
5 a	me	chx	77	<i>i</i> pr	49	38	31	
6 a	ph	chx	90	et	83	75	60	
7 a	ph	bz	53	<i>i</i> pr	81	43	55	
			85*					

* Rohprodukt.

Tabelle 3. Elementaranalytische Daten der Diphenylchlororganylamminosilane (A) und der Bis(organylamino)silane (B)

Lfd. Nr.	Summenformel	Molmasse		M^+	BP	%C		%H		%N		%Si		%Cl	
		ber.	gef.			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.		
A 1	$C_{13}H_{14}NSiCl$	247,80	232 ^a	247 ^c	247 ^c	63,01	62,87	5,70	6,17	5,65	6,09	11,33	10,82	14,31	14,11
2	$C_{14}H_{16}NSiCl$	261,83	252	261	246	64,22	63,17	6,16	6,32	5,35	5,13	10,73	10,73	13,54	13,36
3	$C_{15}H_{18}NSiCl$	275,86	261	275	260	65,31	65,43	6,58	6,78	5,08	5,10	10,18	9,51	12,85	12,96
4	$C_{18}H_{22}NSiCl$	315,92	309	315	272	68,44	68,01	7,02	7,01	4,43	4,73	8,89	8,86	11,22	11,23
5	$C_{19}H_{18}NSiCl$	323,90	314	323	154	70,46	69,47	5,60	5,56	4,32	4,51	8,67	8,74	10,95	11,27
B 1	$C_{11}H_{20}N_2Si$	208,38	207 ^b	208	148	63,40	62,90	9,67	9,27	13,44	13,09	13,48	13,04		
2	$C_{12}H_{22}N_2Si$	222,41	226	222	106	64,80	64,28	9,97	9,79	12,60	12,51	12,63	12,45		
3	$C_{11}H_{36}N_2Si$	214,43	210	214	171	61,62	60,73	12,22	11,91	13,06	13,01	13,10	12,26		
4	$C_{21}H_{34}N_2Si$	332,53	325	332	332	75,85	76,16	7,28	7,39	8,42	8,65	8,45	8,05		
5	$C_{23}H_{36}N_2Si$	346,55	349	346	346	76,25	76,06	7,56	7,30	8,08	8,14	8,10	8,19		
6	$C_{20}H_{38}N_2Si$	324,55	323	324	324	74,02	73,77	8,70	8,66	8,63	8,45	8,65	8,31		

^a Alle **A** ebullioskop. in Benzol; ^b alle **B** ebullioskop. in Diethylether; ^c massenspektroskopisch.

Tabelle 4. Protonenresonanzspektren der $Ph_2ClSiNHR$ (A)(Chemische Verschiebungen in τ [ppm], relative Intensitäten in Klammern, konstanten in

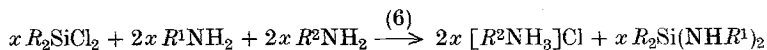
Lfd. Nr.	R	R ¹	R ²	Lösungs- mittel	C ₆ H ₅		
A 1	<i>me</i>			CH ₂ Cl ₂ /CCl ₄	2,02—2,62	2 M	(10)
2	<i>et</i>			CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	1,95—2,68	2 M	(10)
3	<i>i</i> <i>pr</i>			CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	1,93—2,65	2 M	(10)
4	<i>ch</i> <i>x</i>			CDCl ₃ / <i>TMS</i>	2,06—2,77	2 M	(10)
5	<i>bz</i>			CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	2,05—2,88	2 M + S	(15)
B 1	<i>me</i>	<i>bz</i>	<i>et</i>	CH ₂ Cl ₂	2,65	S	(5)
2	<i>me</i>	<i>bz</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	CH ₂ Cl ₂	2,60	S	(5)
3	<i>me</i>	<i>ch</i> <i>x</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	CH ₂ Cl ₂			
4	<i>ph</i>	<i>bz</i>	<i>et</i>	CH ₂ Cl ₂	1,88—2,68	2 M + S	(15)
5	<i>ph</i>	<i>bz</i>	<i>i</i> <i>pr</i>	CH ₂ Cl ₂	2,15—2,88	2 M + S	(15)
6	<i>ph</i>	<i>ch</i> <i>x</i>	<i>et</i>	CH ₂ Cl ₂	1,75—2,48	2 M	(10)

Reagiert von eingesetzten $x R_2SiCl_2$ ein Anteil n mit primär zugetropften $2x R^1NH_2$ über $(x - n)$ **A** zu $n R_2Si(NHR^1)_2$ (**C**), so setzen sich die verbleibenden $(x - 2n)$ **A** und $n R_2SiCl_2$ mit den sekundär zugetropften $2x R^2NH_2$ zu $(x - 2n) R_2Si(NHR^1)(NHR^2)$ (**B**) und $n R_2Si(NHR^2)_2$ (**D**) weiter um. Ist n im Verhältnis zu x klein, darf man eine hohe Ausbeute an unsymmetrisch substituiertem Bis(organylamino)silan **B** erwarten. Stets aber sollte eine annähernd äquimolare Bildung von **C** und **D** auftreten. Dies ließ sich in großen Zügen bei Versuchen, in denen auch **C** und **D** isoliert wurden, bestätigen. Im Hinblick auf den Gesamtumsatz ergibt sich — aus den Klammerwerten — der Tab. 2, daß im Beispiel 1 n/x etwa 0,30, im Beispiel 2 etwa 0,25 gewesen sein muß.

Die Verhältnisse sind jedoch offensichtlich noch verwickelter.

So lag die Gesamtausbeute an **B**, **C** und **D** (für $R = me$) in der Regel nur bei 70% (Tab. 2). Neben den nicht vermeidbaren mechanischen Aufarbeitungsverlusten müssen weitere Nebenreaktionen aufgetreten sein, etwa infolge Kondensationsreaktionen der **A** zu Disilazanen.

So zeigte sich weiterhin aus Beispiel 3 (Tab. 2), daß ein nach Methode c) eingesetztes Gemisch von R^1NH_2/R^2NH_2 — zumindest im Falle $C_6H_5CH_2NH_2/CH_3CH_2NH_2$ — für die Darstellung von **B** indiskutabel ist: hier hatte offensichtlich das gesamte $etNH_2$ allein als HCl-Fänger gedient und die Gesamtausbeute statt nach Rk. (5) in Richtung der Rk. (6) gelenkt ($R^1 = bz$, $R^2 = et$):

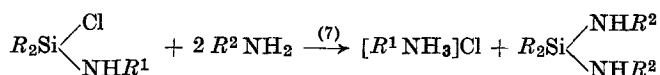


und der $R_2\text{Si}(\text{NHR}^1)(\text{NHR}^2)$ (**B**)

Lösungsmittel zugleich innerer Standard; *, • mit Angabe der Kopplungs-
letzter Spalte)

N—CH-	C—CH ₃	NH C—CH ₂ —C	Si—CH ₃	J_{HCCH} [Hz]
7,23	D* (3)	8,22—8,72	(1)	6
6,68—7,25	M* (2) 8,78 T* (3)	8,08—8,55	(1)	7
6,35—6,98	M* (1) 8,72 D* (6)	8,12—8,58	(1)	6
7,00—7,53	M (1)	7,83—9,20	M (11)	
5,82	D* (2)	7,78—8,28	(1)	7
7,17	Q* (2) 8,92 T* (3)	9,05—9,35	(2) 9,92 S (6)	7
6,00	S (2)			
5,93	S (2) 8,83 D* (6)	9,00—9,35	(2) 9,85 S (6)	7
6,55—7,05	M (1)			
6,70—7,20	M (1) 9,00 D* (6)	9,40—9,75	(2) 10,00 S (6)	6
7,20—7,65	M (1)	8,05—9,10	M (10)	
5,62	D• (2) 8,68 T* (3)	7,92—8,38	(2)	7*
6,52—7,08	M (2)			8•
5,83	D• (2) 8,87 D* (6)	8,15—8,50	(2)	6*
6,48—7,05	M (1)			8•
6,40—7,10	M (3) 8,53 T* (3)	7,50—8,70	M (12)	7

Aber selbst die getrennte Zugabe von $R^1\text{NH}_2$ und $R^2\text{NH}_2$ kann zu Störungen führen, wie es Beispiel 4 zeigt. Hier hatte — $R^1 = et$, $R^2 = bz$ — das im ersten Schritt gebildete **A** mit $R^2\text{NH}_2$ hauptsächlich im Sinne der Gleichung (7) reagiert:



Offensichtlich ist die Bildung des $[et\text{NH}_3]\text{Cl}$ so sehr gegenüber der des $[bz\text{NH}_3]\text{Cl}$ bevorzugt, daß selbst die $et\text{NH}$ -Gruppe aus $R_2\text{SiCl}(\text{NH}et)$ gegen eine $bz\text{NH}$ -Gruppe ersetzt wird. Nicht so sehr thermische Austauschreaktionen — wie zuerst angenommen — als vielmehr Basizitätsunterschiede der Organylamine scheinen eine lenkende Funktion in der Bildung oder Nichtbildung von **B** auszuüben.

Die Überführung der isolierten **A** in **B** (Methode a) verlief im Falle der $R = me$ -Derivate mit guter, der $R = ph$ -Derivate mit sehr guter Ausbeute, zumindest in den untersuchten Fällen. In allen Beispielen 5—7 der Tab. 2 sind die Gesamtausbeuten an **B**, von $R_2\text{SiCl}_2$ ausgehend, in diesen Fällen ($= \alpha$) etwa um den Faktor 1,2—1,3 höher als ohne Isolierung des **A** ($= \beta$). So scheint Methode a) für die Isolierung von **B** die am wenigsten störanfällige zu sein und auch die höchsten Ausbeuten zu erbringen, allerdings um den Preis zusätzlicher mechanischer Opera-

lytischen Tab. 4 zu entnehmen. Sie sind in vollem Einklang mit den vorgeschlagenen Verbindungen.

Die Basispeaks im Massenspektrum können (versuchsweise) abgeleitet werden aus **B 1**: $M^+ - (\text{CH}_3 + \text{H} + \text{NHet})$, **B 2**: NHbz^+ , **B 3**: $M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, **B 4—6**: M^+ .

5. Experimenteller Teil

Diphenyl-chlor-organylamino-silane (A)

Rk. (2 a): Für **A 1** und **A 2** tropfen langsam 0,25 mol (63,3 g) Diphenyldichlorsilan, in 100 ml Petrolether (50/70 °C) (= *PE*) gelöst, zu einer auf — 50 °C bzw. — 30 °C gekühlten Lösung von 0,5 mol Methylamin (15,5 g) bzw. Ethylamin (22,5 g) in 500 ml *PE*. Schon nach den ersten Tropfen fällt Alkylammoniumchlorid aus. Man rührt nach beendeter Zugabe 18 h bei Raumtemperatur weiter, filtriert unter N_2 im geschlossenen System, wäscht den quantitativ erhaltenen Niederschlag mit *PE* nach, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab, destilliert den Rückstand zweimal fraktionierend im Feinvakuum über eine *Vigreux*-Kolonne und erhält so 46,5 g (75%) **A 1** bzw. 50,7 g (78%) **A 2**.

Rk. (2 b): Zur Darstellung von **A 3—5** tropfen im umgekehrter Folge zu Rk. (2 a) 0,5 mol Organylamino (29,6 g Isopropyl-, 49,6 g Cyclohexyl- bzw. 53,6 g Benzylamin) zu 0,25 mol Diphenyldichlorsilan in 500 ml *PE* bei 20 °C. Nach beendeter Zugabe erwärmt man zuerst kurz zum Sieden und verfährt dann wie bei Rk. (2 a) weiter.

Es fielen so an: 54,5 g (79%) **A 3**, 71,1 g (90%) **A 4** und 43,0 g (53%) **A 5**. Im Falle **A 5** konnten aus dem Rückstand der Feinvakuumdestillation durch Umkristallisation aus *PE* 19,7 g (20%) des Bis(benzylamino)diphenylsilans, Schmp. 69 °C, gewonnen werden.

Unsymmetrische Bis(organylamino)-dimethylsilane (B 1—3)

Rkk. (2)/(3), Meth. (b):

Zu 0,5 mol (64,5 g) Dimethyldichlorsilan in 600—700 ml *PE* tropfen bei 20 °C 1 mol $R^1\text{NH}_2$ (100 g Cyclohexyl- bzw. 107,2 g Benzylamin). Man rührt 16 h, filtriert vom Hydrochlorid ab, kühlt auf 0 °C und tropft unter Rühren aus einem mit Kühlmantel versehenen Tropftrichter 1 mol vorgekühltes $R^2\text{NH}_2$ [45,1 g (— 30 °C) Ethyl-, 59,1 g (— 15 °C) Isopropylamin] hinzu. Erneut wird 16 h weitergerührt, *PE* abgezogen und der verbleibende Rückstand im Ölpumpenvakuum frakt. destilliert. Es fielen so an: **B 1** 43,8 g (42%), **B 2** 33,4 g (30%), **B 3** 33,3 g (31%). Im Verlauf der frakt. Destillation konnten jeweils das tiefer siedende $m\text{e}_2\text{Si}(\text{NHR}^2)_2$ und das höher siedende $m\text{e}_2\text{Si}(\text{NHR}^1)_2$ abgetrennt werden.

Rk. (3), Meth. (a):

1 mol (59,1 g) Isopropylamin tropft zu einer auf — 10 °C gekühlten Lösung von 0,5 mol (95,9 g) **A 6** (Ref.⁴). Nach analoger Aufarbeitung wie oben erhält man 52,5 g (49%) **B 3**.

Unsymmetrische Bis(organylamino)-diphenylsilane (B 4—6)

Rkk. (2)/(3), Meth. (b):

Die durch Zutropfen von 1 mol $R^1\text{NH}_2$ (100 g Cyclohexyl- bzw. 107,2 g Benzylamin) zu 0,5 mol (126,6 g) Diphenyldichlorsilan in 600 ml *PE* bei 20 °C

erhaltene, etwa 1 h zum Rückfluß erhitzte, danach 16 h gerührte und vom Hydrochlorid filtrierte Lösung von **A** wird in einem zweiten Reaktionsschritt langsam zu auf -20°C vorgekühltem Ethylamin (1 mol; 45,1 g) getropft, auf 20°C erwärmt, 16 h weitergerührt, filtriert, vom *PE* befreit und im Feinvakuum frakt. destilliert. Ausb. 125,3 g (75%) **B4** bzw. 97 g (60%) **B6**.

Zur Darstellung von **B5** läßt man 1 mol (59,1 g) Isopropylamin bei 0°C zu der wie oben gewonnenen Lösung von **A** tropfen und arbeitet analog auf. Ausb. 95,3 g (55%) **B5**.

Rk. (3), Meth. (a):

7,7 g (0,13 mol) Isopropylamin in 100 ml *PE* tropfen bei 20°C zu 20 g (0,062 mol) **A5** in 300 ml *PE*. Ausbeute an **B5** nach üblicher Aufarbeitung: 17,3 g (81%).

20 g (0,063 mol) **A4** in 100 ml *PE* tropfen zu einer auf -30°C gehaltenen Lösung von 5,9 g (0,13 mol) Ethylamin in 300 ml *PE*. Ausb. an **B6** nach üblicher Aufarbeitung: 17,0 g (83%).

Dank

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

Literatur

- ¹ 153. Mitt.: U. Wannagat und G. Eisele, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- ² Mit Auszügen aus der Dissertation S. Klemke, Techn. Univ. Braunschweig 1978.
- ³ U. Wannagat und S. Klemke, *Mh. Chem.* **110**, 1089 (1979).
- ⁴ U. Wannagat und G. Schreiner, *Mh. Chem.* **96**, 1889 (1965).
- ⁵ U. Wannagat und G. Schreiner, *Mh. Chem.* **96**, 1895 (1965).