

Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, 166. Mitt. [1]: Organylaminosubstitutionen an Hexachlordisiloxan**

Ulrich Wannagat*, Gabriele Bogedain, Hamid Hajibegli und Hans-Heinrich Moretto

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

Chemistry of Silicon-Nitrogen Compounds, CLXVI: Organylamino Substitutions on Hexachlorodisiloxane

Summary. Reaction of hexachlorodisiloxane with primary and secondary amines leads – in dependence of stoichiometry – to numerous partially and totally organylamino substituted disiloxanes. Partially aminosubstituted chlorodisiloxanes are very sensitive to moisture and can be converted into disiloxanes with different organylamino groups. Exhaustive alkanolysis substitutes amino as well as chloro groups giving hexaalkoxydisiloxanes, but partial alkanolysis may substitute amino in preference to chloro groups. Mass spectra can be interpreted by abstraction of $RR'N\cdot$, $RR'N^+$, $RR'NH$ and ($RR'N$ minus H) units. Most of the compounds are colourless liquids but hexakis(piperidino)-disiloxane melts at 270 °C.

Keywords. Disiloxanes; Organylaminosilanes; Alkanolysis; Mass spectra interpretation.

Einleitung

Versuche, aminosubstituierte Disiloxane ohne Organylgruppen an Silicium – mit Si also in rein „anorganischer“ Umgebung – herzustellen, wurden bisher nicht unternommen, sieht man von frühen, eher tastenden Untersuchungen ab.

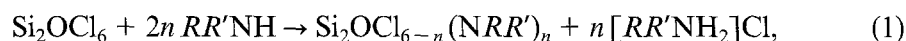
So glaubte Anderson [2], durch Umsetzung von Hexachlordisiloxan mit Diethylamin in benzolischer Lösung bei 0 °C das Hexakis (diethylamino)-disiloxan (**G 7**) erhalten zu haben. Breederveld und Waterman [3] wiesen kurz darauf nach, daß es sich hierbei um das 1,3-Dichlor-tetrakis(diethylamino)-disiloxan (**E 2**) handelte und daraus selbst mit überschüssigem Diethylamin bei 250 °C nur teilweise 1-Chlor-pentakis(diethylamino)-disiloxan (**F 2**) gebildet, aber nicht rein isoliert werden konnte. In der Patentliteratur [4] wurde ohne nähere Angaben Hexakis(dimethylamino)-disiloxan (**G 1**) als Katalysatorzusatz für die Polymerisation von Olefinen vorgeschlagen.

** Gewidmet Herrn Prof. Dr. Edwin Hengge zum 60. Geburtstag

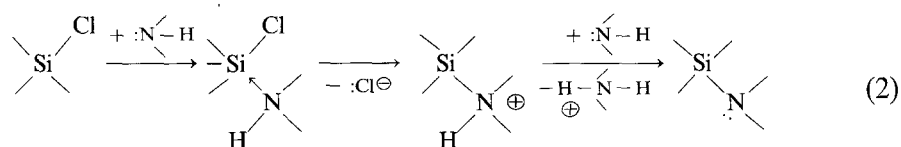
Ergebnisse und Diskussion

Hexachlordisiloxan stand als Startsubstanz unbegrenzt aus der Hochtemperaturreaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff bei 960 °C zur Verfügung, bei der es als Hauptprodukt anfällt [5]. Benötigt man die dabei gleichfalls entstehenden linearen Oligosiloxane $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ und Cyclosiloxane $\text{Si}_n\text{O}_n\text{Cl}_{2n}$ nicht für andere Untersuchungen, ist es einfacher, auf die partielle Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid zurückzugreifen [6].

Die Substitution der an Si gebundenen Cl-Atome durch primäre oder sekundäre Amine gemäß Gl. (1),



verlief ohne wesentliche Schwierigkeiten. Im Sinne des Substitutionsablaufs [7]

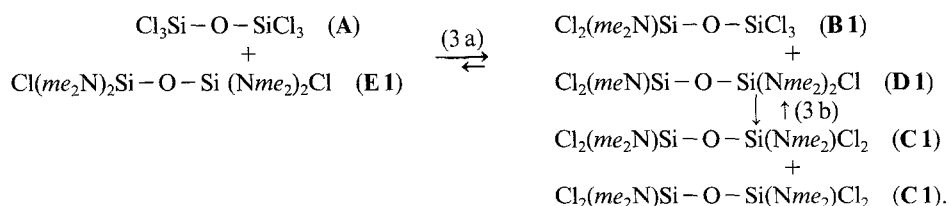


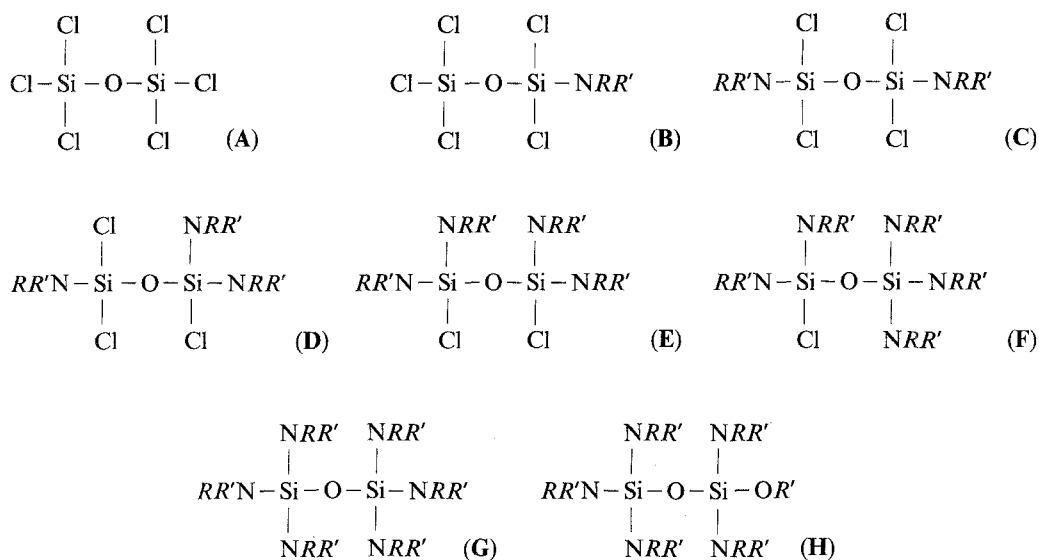
wirkten die eingesetzten Amine direkt als Protonenfänger; nur in wenigen Fällen wurde Triethylamin zugegeben. Vorhergehende Metallierung des Amins, wie etwa bei der letzten Stufe zur totalen Dimethylaminosubstituierung von Siliciumtetrachlorid [8], war nicht notwendig, andererseits auch nicht ratsam, da die Disiloxanbindung durch metallierte Amine gespalten werden kann. Eingesetzt wurden primäre Amine wie CH_3NH_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ sowie sekundäre Amine wie $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ (Piperidin). Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung konnten auf diesem Weg die Verbindungen (siehe Schema 1) **C 1**, **E 1**, **F 1**, **F 4**, **G 1**, **G 4**, **G 5** und **G 6** erstmalig erhalten, **E 2** bestätigt werden.

Die partielle Substitution weniger Cl-Atome durch sek. Amine in Si_2OCl_6 ergab auch bei stöchiometrischen Ansätzen nur Gemische mit den dabei benachbarten Systemen, vor allem bei ungeradzahlgiger Substitution; bei geradzahlgiger konnten erwünschte Verbindungen (wie **C 1**, **E 1**) sauber isoliert werden. Asymmetrische Substitutionen wie etwa zu N_2SiOSi - (statt **C**) oder zu N_3SiOSiN -Gerüsten (statt **E**) ließen sich nicht erkennen. Die von primären Aminen abgeleiteten und noch SiCl-Einheiten enthaltenden Derivate (**B**–**F**) erwiesen sich in hohem Maße als hydrolyseempfindlich und zur Selbstkondensation neigend (vgl. z. B. [9]); hier wurden deshalb nur die totalsubstituierten Derivate (**G 5**, **G 6**) dargestellt.

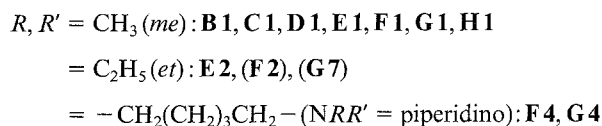
Im Falle sekundärer Amine führten Versuche zur totalen Substitution auch bei hohen Aminüberschüssen oft nur zu den Vorstufen **F** oder gar **E** (z. B. mit et_2NH) und erst unter verschärften Bedingungen (höhere Temperaturen, lange Reaktionszeiten) zum Ziel; bisweilen scheiterten sie ganz (et_2NH). Die Substituierung erforderte von Dimethylamin über Piperidin zu Diethylamin immer stärkere Maßnahmen.

Zur Darstellung von Chlor-diorganylamino-disiloxanen mit niedrigem Cl-Anteil lassen sich besser Äquilibrierungen heranziehen:





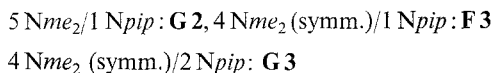
mit



mit



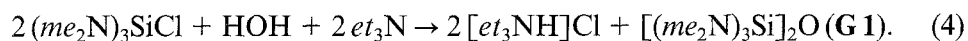
ferner



Schema 1. Von Hexachlordisiloxan (A) abgeleitete neue Substanzklassen von Organyl-amino-disiloxanen

B1 und **D1** konnten so bei kürzerer Einwirkung in hinreichender Menge erhalten, destillativ abgetrennt und rein isoliert werden. Mit zunehmender Reaktionsdauer bildet sich überwiegend **C1** (6 h: 3 **C1**/1 **B1**/1 **D1**; 20 h: 8 **C1**/1 **B1**/**D1**); der Substituentenaustausch an Silicium verläuft also im Sinne der van Wazer/Mödritzer-Definition [10] „non random“ (= gezielt).

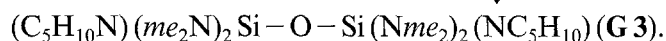
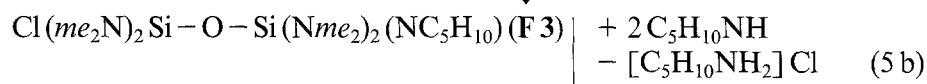
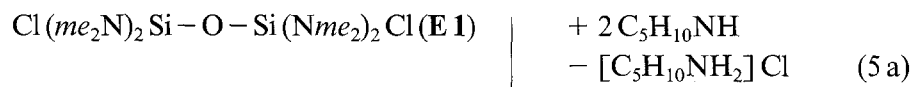
Der Versuch, Hexakis(dimethylamino)-disiloxan (**G1**) durch Hydrolyse des Chlor-tris(dimethylamino)-silans gemäß Gl. (4) zu gewinnen, verlief nicht sehr ermutigend: infolge der sterischen Abschirmung reagierte das Cl nur in sehr langen Reaktionszeiten und mit niedriger Ausbeute an **G1** ab, und unter leicht veränderten Reaktionsbedingungen ließen sich selbst diese Ergebnisse nicht mehr wiederholen,



Die nur teilweise aminosubstituierten Derivate des Hexachlordisiloxans bilden infolge der verbleibenden SiCl-Einheiten ein beträchtliches präparatives Potential.

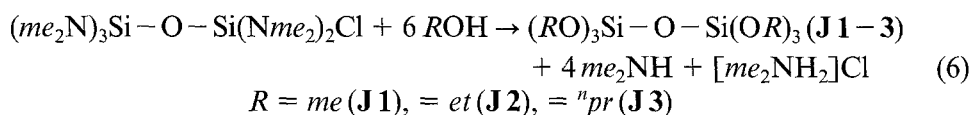
So ließen sich höhersubstituierte Chlor-diorganyl-amino-disiloxane stufenweise aufbauen, z. B. **F1** → **G1** oder **F4** → **G4**, aber auch Disiloxane mit gemischten

Diorganylaminoliganden darstellen, z. B. durch Einwirkung von Piperidin auf 1,3-Dichlor-tetrakis(dimethylamino)-disiloxan (**E 1**):

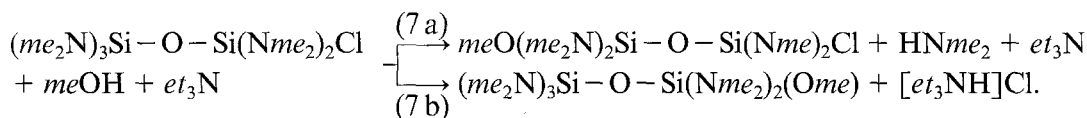


Analog bildete sich **G 2** aus **F 1**. Eine Umaminierung – Verdrängung einer Dimethylamino- durch eine Piperidinogruppe – wurde dabei nicht beobachtet.

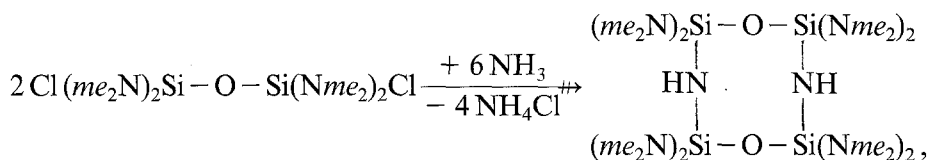
Alkohole im Überschuß führten unter totaler Solvolyse zu Hexakis(alkoxy)-disiloxanen („Dikieselsäureestern“), z. B. bei **F 1** gemäß Gl. (6)



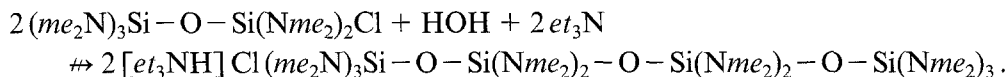
Entsprechende Umsetzung mit Methanol im Verhältnis 1:1 ergab überraschenderweise nicht Substitution des Cl (Gl. 7 b), sondern gemäß Gl. (7 a) die einer Dimethylaminogruppe unter Bildung von **H 1**,



E 1 ließ sich mit Ammoniak in starker etherischer Verdünnung bei 40 °C nicht zu einem Cyclotetrasilidiazdioxan kondensieren,

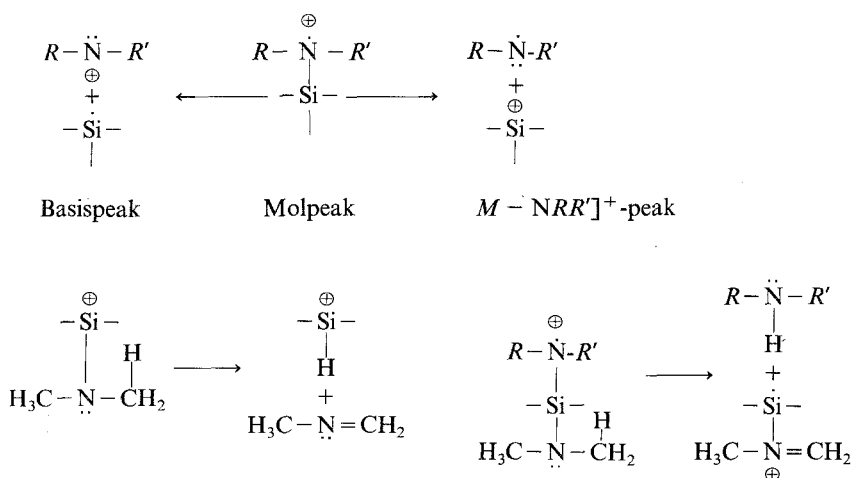


neben unverändertem Ausgangsprodukt konnte nur polymeres Material ... Si(Nme₂)₂-O-Si(Nme₂)₂-NH-... beobachtet werden. Ebenso scheiterte der Versuch einer Hydrolyse von **F 1** zum entsprechenden Tetrasiloxan:



Ein Vergleich der hier beschriebenen Aminoderivate des Hexachlordisiloxans Cl₃Si-O-SiCl₃ mit denen des isosteren N-Trichlorsilyltrichlorphosphinimins Cl₃Si-N=PCL₃ wird in [11] geführt.

Bei den meisten der neu dargestellten Verbindungen handelte es sich um farblose, mit zunehmender Substituitierung von Cl durch Organylaminogruppen viskoser werdende Flüssigkeiten. In gleicher Weise stieg der Siedepunkt an, so z. B. mit Dimethylaminogruppen in der Folge **A**: 32 °C/15 Torr, **B 1**: 66 °C/20, **C 1**: 96 °C/20, **D 1**: 106 °C/20, **E 1**: 107 °C/10, **G 1**: 120 °C/0.015. Fest fielen nur die beiden total substituierten Verbindungen **G 1** (Smp. 99 °C) und **G 4** (Smp. 270 °C) an. Alle Verbin-



Schema 2. Zum Auftreten von $RR'N^+$, $RR'N]^+$, $RR'NH$ und $(RR'N \text{ minus } H)$ -Einheiten im Massenspektrum

dungen mit drei und mehr Cl-Atomen erwiesen sich als sehr hygroskopisch, rauchten zum Teil an der Luft und konnten über Brechungsindices oder Dichten nicht charakterisiert werden. In gebräuchlichen organischen Solventien wie Petrolether, Benzol oder Diethylether lösten sich die Chlor-organyl-amino-disiloxane gut.

Die Konstitutionsbestätigung erfolgte durch Elementaranalyse, 1H -NMR- und Massenspektren. Die elementaranalytischen Daten ließen bei hohen Cl-Anteilen infolge starker Hydrolyseanfälligkeit gewohnt exakte Werte nicht zu. Massenspektren wurden mit einem doppelt-fokussierenden Spektrometer MAT 8430, Datensystem 55300 Finnigan MAT, Bremen, bei Ionisierungsenergien von 70 eV und mit Elektronenstoßionisation ermittelt. Bei allen Verbindungen wurde der Molpeak, wenn oft auch nur in geringerer Intensität, angezeigt. Das gemessene Isotopenverteilungsmuster stimmte jeweils mit dem berechneten überein; angegeben wird im experimentellen Teil jeweils der niedrigste (nicht der intensivitätsstärkste) m/z -Peak in einem solchen Muster. Als Basispeak findet sich meist das $RR'N^+$ -Ion. Die Abspaltungsmuster zeigen in der Regel Verminderung um NRR' -Einheiten, in organylaminoreichen Derivaten auch um $HNRR'$, in **E 1** sogar um $(NRR'$ minus H). Einfache mögliche Fragmentierungsreaktionen werden in Schema 2 aufgezeigt.

In den 1H -NMR-Spektren lassen sich bei den unsymmetrisch substituierten Tris- und Pentakis(dimethylamino)derivaten deutlich zwei Singulets im Bereich der N-Methyl-Protonen erkennen: die jeweiligen Intensitätsverhältnisse 2:1 bzw. 3:2 sprechen für die Strukturen **C 1** bzw. **F 1**. Bei der vierfach aminosubstituierten Verbindung beweist ein einziges Singulett eindeutig die Konstitution **E 1** gegenüber einem isomeren Gerüst $N_3SiOSiN$. Allgemein liegen die Protonensignale (in $CDCl_3$) für $OSiCl_2(Nme_2)$ bei 2.65–2.70, für $OSiCl(Nme_2)_2$ bei 2.45–2.55 und für $OSi(Nme_2)_3$ bei 2.35–2.45 ppm.

Experimenteller Teil

Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden alle Operationen im geschlossenen System oder zumindest unter Stickstoffschutzgasatmosphäre durchgeführt [12].

Pentachlor-dimethylamino-disiloxan (B1) (Gl. (3))

Eine Mischung aus 8.0 g (28 mmol) Hexachlordisiloxan (A) und 7.0 g (22 mmol) Dichlor-tetrakis(dimethylamino)-disiloxan (E1) wird 20 h lang bei 40 °C gerührt. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation unter verminderten Druck fällt als 2. Fraktion, nach wenig unverbrauchtem oder noch im Gleichgewicht befindlichem A, B1 als farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit an. 0.52 g (8%). Sdp. 66 °C/20 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.68 (s, NCH₃). MS: *m/z* = 291 (30) *M*⁺, 44 (100) *Nme*₂⁺. C₂H₆Cl₅NOSi₂ (293.5).

Tetrachlor-1,3-bis(dimethylamino)-disiloxan (C1) (Gl. (1), *n* = 2)

(a) Man tropft bei –30 °C 15.0 g (330 mmol) Dimethylamin, in 100 ml Pentan gelöst, zu einer Lösung von 21.5 g (75 mmol) A in 100 ml Pentan, rührt 1 h in der Kälte, verdünnt mit 150 ml Pentan, rührt weitere 3 h bei 20 °C, filtriert, wäscht dreimal mit je 50 ml Ether nach, zieht die Lösungsmittel aus der flüssigen Phase bei 20 °C/80 Torr ab und destilliert den Rückstand fraktionierend bei 20 Torr. Als Hauptfraktion ergeben sich 10.0 g (44%) C1 als farblose, außerordentlich hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

(b) Bei der Versuchsdurchführung gemäß Gl. 3 (siehe unter B1) fällt C1 als 3. und Hauptfraktion in einer Ausbeute von 8.5 g (64%) an. Sdp. 96 °C/20 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.68 (s, NCH₃). MS: *m/z* = 300 (16) *M*⁺, 256 (38) [*M* – *Nme*₂]⁺, 44 (100) *Nme*₂⁺. C₄H₁₂Cl₄N₂OSi₂ (302.1). Eine Cl-Analyse ergab wie bei B1 infolge starker Hydrolyse während der Probenahme nur 90% des erwarteten Wertes.

Trichlor-1,1,3-tris(dimethylamino)-disiloxan (D1)

Bei der Versuchsdurchführung wie unter B1 beschrieben (vgl. Gl. 3) fällt D1 als 4. Fraktion in einer Ausbeute von 0.7 g (10%) als nicht mehr so extrem hydrolyseempfindliche, farblose Flüssigkeit an. Sdp. 106 °C/20 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.57 (s, 6 H, Cl₂SiNCH₃), 2.65 (s, 12 H, ClSiNCH₃ [13]). MS: *m/z* = 309 (19) *M*⁺, 265 (18) [*M* – *me*₂N]⁺, 44 (100) *me*₂N⁺. C₆H₁₈Cl₃N₃OSi₂ (310.6). Ber./Gef. 34.24/35.3% Cl.

1,3-Dichlor-tetrakis(dimethylamino)-disiloxan (E1) (Gl. (1), *n* = 4)

Analog zur Darstellung von C1 (a) aus 24.34 g (540 mmol) Dimethylamin in 200 ml und 17.52 g (61.4 mmol) A in 300 ml sowie weitere Verdünnung mit 200 ml Petrolether (statt Pentan). Ausbeute 17.5 g (89%) E1. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 107 °C/10 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.35 (s, NCH₃). MS: *m/z* = 318 (70) *M*⁺, 274 (58) [*M* – *me*₂N]⁺, 230 (86) [274 – *me*₂N]⁺, 188 (100) [274 – 2 *me*NCH₂]⁺. Isotopenmuster *M*⁺: 318 (100), 319 (21), 320 (75), 321 (15), 322 (17), 323 (3). C₈H₂₄Cl₂N₄OSi₂ (319.3). Ber./Gef. C 30.10/30.4, H 7.58/7.8, Cl 22.21/21.9, N 17.55/17.5, Si 17.59/17.5.

1,3-Dichlor-tetrakis(diethylamino)-disiloxan (E2)

Eine Mischung aus 100 ml Diethylamin, 10.0 g (35 mmol) A und 200 ml Petrolether wird 4 h unter Rückflußsieden erhitzt, danach filtriert, vom Lösungsmittel unter vermindertem Druck befreit. Aus dem öligen Rückstand destillieren (Kugelrohr) 9.0 g (60%) E2 als Hauptfraktion bei 115 °C/0.05 Torr ab. Farblose, leicht viskose Flüssigkeit. Sdp. 120 °C/0.1 Torr (Lit. 190–195°/15 [3], 334 °C/760 Torr [2]).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.05$ (t, 24 H, CCH_3 , $J = 7$ Hz), 2.95 (q, 16 H, NCH_2C , $J = 7$ Hz). IR (Film): 1090 (s) $\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$, 705 cm^{-1} (m) $\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$. MS: $m/z = 430$ (48) M^+ , 415 (40) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 400 (20) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 328 (100) $[\text{M}-\text{N}^+]$. $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{OSi}_2$ (431.6). Ber./Gef. C 44.53/44.6, H 9.34/9.8, Cl 16.44/16.2, N 12.99/12.9, Si 13.02/12.0.

Chlor-pentakis(dimethylamino)-disiloxan (F1) (Gl. (1), $n = 5$)

Analog zur Darstellung von **C 1** (a) aus 22.2 g (0.5 mol) Dimethylamin in 150 ml und 7.8 g (28 mmol) **A** in 75 ml sowie weitere Verdünnung mit 150 ml Petrolether (statt Pentan), allerdings unter umgekehrten Zutropfen (von **A** zu me_2NH). Ausbeute 7.0 g (78%) **F 1**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 110 °C/10 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.45$ (s, 18 H, $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$), 2.50 (s, 12 H, ClSiNCH_3). IR (Film): 1020 cm^{-1} (s) $\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$. MS: $m/z = 327$ (62) M^+ , 282 (36) $[\text{M}-\text{me}_2\text{NH}]^+$, 44 (100) me_2N^+ . $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{ClN}_5\text{OSi}_2$ (328.0). Ber./Gef. C 36.62/36.8, H 9.22/9.6, Cl 10.82/10.8, N 21.35/21.4.

Chlor-pentakis(diethylamino)-disiloxan (F2)

bildete sich nicht bei 14-tägigem Belassen von 9.0 g **E 2** mit 30 ml Diethylamin in einem Einschmelzrohr bei 90 °C; nach dieser Zeit konnten 80% des eingesetzten **E 2** zurückgewonnen werden.

1-Chlor-tetrakis(dimethylamino)-3-piperidino-disiloxan (F3)

Man tropft 20 ml Piperidin zu einer Lösung von 6.0 g (19 mmol) **E 1** in 150 ml Petrolether, erhitzt 6 h unter Rückflußsieden, filtriert das gebildete Piperidiniumchlorid ab, wäscht zweimal mit je 50 ml Petrolether, destilliert das Lösungsmittel unter verminderten Druck ab und unterzieht den öligen Rückstand einer Kugelrohrdestillation. Neben 4.0 g (67%) unverändertem **E 1** haben sich 1.5 g (22%; auf umgesetztes **E 1** bezogen rund 70%) **F 3** gebildet. Erhitzt man dagegen in 150 ml Benzol 20 h unter Rückflußsieden, liegen nun neben 3.0 g (44%) **F 3** noch 4.1 g (53%) aus der Weiterreaktion des verbliebenen **Cl** mit überschüssigem Piperidin gebildetes **G 3** vor. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 80 °C/0.1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.10$ –1.60 (m, 6 H, CCH_2C), 2.44 (s, 12 H, pipSiNCH_3), 2.54 (s, 12 H, ClSiNCH_3), 2.61–3.00 (m, 4 H, NCH_2C). MS: $m/z = 367$ (52) M^+ , 322 (32) $[\text{M}-\text{me}_2\text{NH}]^+$, 44 (100) me_2N^+ . $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{ClN}_5\text{OSi}_2$ (368.1). Ber./Gef. C 42.42/42.2, H 9.31/9.5, Cl 9.64/9.7, N 19.03/19.1, Si 15.27/15.7.

Chlor-pentakis(piperidino)-disiloxan (F4)

Man tropft bei -10 °C 5.0 g (17.5 mmol) **A**, in 150 ml Petrolether gelöst, zu einem großen Überschuß an Piperidin (75 ml in 300 ml Petrolether), rührt noch 6 h bei 20 °C und arbeitet wie bei **F 3** auf. Ausbeute 5.6 g (61%) **F 4**. Farblose, viskose Flüssigkeit, Sdp. 200 °C/0.07 Torr (Kugelrohr). Smp. -50 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.08$ –1.85 (m, 30 H, CCH_2C), 2.56–3.23 (m, 20 H, NCH_2C). MS: $m/z = 527$ (87) M^+ , 442 (76) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}]^+$, 84 (100) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$. $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{ClN}_5\text{OSi}_2$ (528.3). Ber./Gef. C 56.85/56.6, H 9.54/9.8, Cl 6.72/6.5, N 13.26/13.3, Si 10.63/10.9.

Hexakis(dimethylamino)-disiloxan (G1)

(a) Man leitet unter Rühren in eine eisgekühlte Lösung von 13.0 g (46 mmol) Hexachlordisiloxan in 250 ml Petrolether gasförmiges Dimethylamin im Überschuß (bis zur alkalischen Reaktion) ein, rührt 2 h bei 20 °C und 4 h unter Erhitzen zum Rückflußsieden weiter, arbeitet wie unter **C 1** (a) auf und destilliert den Rückstand fraktionierend im Feinvakuum. Bei 120 °C/0.015 Torr gehen dabei 6.2 g

(40%) **G 1** über, die farblos-kristallin erstarren. Leitet man Dimethylamin weiter in die erhitzte Lösung ein, läßt sich die Ausbeute an **G 1** bis auf 67% steigern (24.1 g **A** → 19.0 g **G 1**).

(b) (Gl. 4) Man tropft zu 12.6 g (64.5 mmol) Chlor-tris (dimethylamino)silan in 150 ml Ether eine Lösung von 6.5 g (64.5 mmol) Triethylamin und 0.6 g (32 mmol) Wasser in 80 ml Ether, erwärmt 60 h unter Rückflußsieden und arbeitet wie unter (a) auf. Ausbeute 0.7 g (7%) **G 1**.

(c) Man tropft rund 10 g Dimethylamin in 50 ml Petrolether bei -20°C zu 2.0 g (6 mmol) **F 1** in 50 ml Petrolether, rührt 2 h unter Erhitzen zum Rückflußsieden weiter, filtriert und destilliert zuerst unter leichter Druckverminderung die Lösungsmittel, dann fraktionierend im Feinvakuum den Rückstand. Bei $120^{\circ}\text{C}/0.015$ Torr gehen 1.3 g (62%) **G 1** über und erstarren zu farblosen Kristallen vom Smp. 99°C .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.42$ (CDCl_3), $= 2.59$ (Benzol); s, NCH_3 . IR (Paraffin): 1085 (vs) $\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$, 730 cm^{-1} (m) $\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$. MS: $m/z = 336$ (60) M^+ , 292 (75) $[\text{M} - \text{me}_2\text{N}]^+$, 246 (100) $[\text{M} - 2\text{me}_2\text{NH}]^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{OSi}_2$ (336.6). Ber./Gef. C 42.82/42.5, H 10.77/10.5, N 24.97/24.6, Si 16.69/16.4. Molgew. Gef. 329 (kryoskopisch in Benzol).

Pentakis(dimethylamino)-piperidino-disiloxan (G 2)

Nach Zutropfen von 5.0 g (15.3 mmol) **F 1** in 50 ml Benzol zu 20 ml Piperidin in 50 ml Benzol, 24 h Erhitzen zum Sieden unter Rückfluß, Abfiltrieren des gebildeten Piperidiniumchlorids, zweimaligem Waschen mit je 20 ml Benzol und Befreiung der vereinigten flüssigen Phasen vom Lösungsmittel bei vermindertem Druck liefert eine Kugelrohrdestillation des öligen Rückstands 5.1 g (88%) **G 2**. Hochviskose Flüssigkeit. Sdp. $140^{\circ}\text{C}/0.07$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.32$ – 1.55 (m, 6 H, CCH_2C), 2.37 (s, 30 H, NCH_3), 2.69 – 2.90 (m, 4 H, NCH_2C). MS: $m/z = 376$ (70) M^+ , 332 (52) $[\text{M} - \text{me}_2\text{N}]^+$, 286 (100) $[\text{M} - 2\text{me}_2\text{NH}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{OSi}_2$ (376.7). Ber./Gef. C 47.82/48.0, H 10.70/10.9, N 22.31/22.1, Si 14.92/14.8.

Tetrakis(dimethylamino)-1,3-bis(piperidino)-disiloxan (G 3)

bildet sich wie schon bei **F 3** beschrieben und sollte bei längerer und intensiverer Einwirkungsdauer von Piperidin auf **E 1** in höherer Ausbeute zu erhalten sein. Farblose Flüssigkeit; Sdp. $210^{\circ}/0.1$ Torr (Kugelrohrdestillation).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ – 1.70 (m, 12 H, CCH_2C), 2.37 (s, 24 H, NCH_3), 2.70 – 3.08 (m, 8 H, NCH_2C). MS: $m/z = 416$ (100) M^+ , 326 (16) $[\text{M} - 2\text{me}_2\text{NH}]^+$. $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{OSi}_2$ (416.7). Ber./Gef. C 51.88/51.9, H 10.64/10.9, N 20.16/19.6, Si 13.49/13.5.

Hexakis(piperidino)-disiloxan (G 4)

Erhitzt man 8.0 g (15.2 mmol) **F 4** in 50 ml Benzol mit überschüssigem Piperidin (50 ml, ca. 500 mmol) 60 h unter Rückflußsieden und arbeitet wie bei **F 3** auf, bleiben 5.5 g (62%) **G 4** als fester, weißer Stoff zurück und liegen nach Umkristallisation aus Pentan mit Smp. 270°C vor.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12$ – 1.85 (m, 36 H, CCH_2C), 2.60 – 3.08 (m, 24 H, NCH_2C). IR (in KBr): 1050 cm^{-1} (s) $\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$. MS: $m/z = 576$ (57) M^+ , 491 (100) $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}]^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{OSi}_2$ (577.0). Ber./Gef. C 62.45/62.2, H 10.48/10.6, N 14.56/14.3, Si 9.74/10.2.

Hexakis(methylamino)-disiloxan (G 5)

Man tropft bei -30°C eine Lösung von 10.0 g (35 mmol) **A** in 100 ml zu 30 g (960 mmol) Methylamin in 200 ml Petrolether, rührt 4 h in der Kälte, dann 12 h bei 20°C weiter und arbeitet wie bei **C 1** (a) auf. Es resultieren 5.0 g (56%) **G 5** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $67^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.7$ (s, 6H, NH), 2.50 (s, 18H, NCH_3). MS: $m/z = 252$ (25) M^+ , 221 (100) $[\text{M} - \text{meNH}_2]^+$, 190 (43) $[\text{M} - 2 \text{meNH}_2]^+$. $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_6\text{OSi}_2$ (252.5). Ber./Gef. C 28.54/27.3, H 9.58/10.0, N 33.28/31.3, Si 22.26/21.4.

Hexakis(ethylamino)-disiloxan (**G 6**)

Analog **G 5** aus 11.0 g (38 mmol) **A** in 100 ml und 40 g (880 mmol) Ethylamin in 200 ml Petrolether. Ausbeute 8.7 g (68%) **G 6** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $90^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.7$ (s, 6H, NH), 1.1 (t, 18H, CCH_3 , $J = 7$ Hz), 2.9 (q, 12H, NCH_2C , $J = 7$ Hz). MS: $m/z = 336$ (30) M^+ , 291 (100) $[\text{M} - \text{etNH}_2]^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{OSi}_2$ (336.6). Ber./Gef. C 42.82/42.0, H 10.78/11.4, N 24.97/25.0, Si 16.70/16.7.

1-Chlor-3-methoxy-tetrakis(dimethylamino)-disiloxan (**H 1**)

Nach Zutropfen von 0.93 ml (23 mmol) Methanol in 50 ml Petrolether in die kräftig gerührte Lösung von 5.0 g (15.3 mmol) **F 1** und 2.34 ml Triethylamin in 200 ml Petrolether, 12 h Erhitzen unter Rückflußsieden, Filtration nebst zweimaligem Nachwaschen mit je 50 ml Petrolether, Abdestillation des Lösungsmittels und frakt. Vakuumdestillation des öligen Rückstandes fallen 1.5 g (30%) **H 1** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $95^\circ\text{C}/10$ Torr an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.40$ (s, 12H, OSiNCH_3), 2.54 (s, 12H, ClSiNCH_3), 3.50 (s, 3H, SiOCH_3). MS: $m/z = 314$ (30) M^+ , 282 (45) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}]^+$, 194 (100) $[\text{M} - 2\text{me}_2\text{N}]^+$. $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{Si}_2$ (314.9).

Zur totalen Alkohololyse von Chlor-pentakis(dimethylamino)-disiloxan (**F 1**) zu Hexakis(alkoxy)-disiloxanen (**J 1-3**)

Man versetzt 4.0 g (12 mmol) **F 1** in 40 ml Petrolether langsam mit 15 ml (200–300 mmol) Alkohol ROH ($R = \text{me}, \text{et}, \text{pr}$) in 50 ml Ether, erhitzt 12 h zum Sieden unter Rückfluß, filtriert, wäscht zweimal mit je 20 ml Ether nach, zieht das Leichtflüchtige bei $20^\circ\text{C}/10$ Torr ab und destilliert den Rückstand fraktionierend über eine kurze Vigreuxkolonne. Ausbeute: 1.35 g (43%) **J 1**, 2.45 g (60%) **J 2**, 3.32 g (65%) **J 3**.

Hexakis(methoxy)-disiloxan (**J 1**): Sdp. $65^\circ\text{C}/10$ Torr (Lit. $58^\circ\text{C}/1$ Torr [14]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.52$ (s, OCH_3). MS: $m/z = 258$ (8) M^+ , 227 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{O}]^+$. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_7\text{Si}_2$ (258.4).

Hexakis(ethoxy)-disiloxan (**J 2**): Sdp. $58^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Lit. $96^\circ\text{C}/3$ Torr [15]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.24$ (t, 18H, CCH_3 , $J = 7$ Hz), 3.87 (q, 12H, OCH_2C , $J = 7$ Hz). MS: $m/z = 342$ (4) M^+ , 297 (100) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{Si}_2$ (342.5).

Hexakis(n-propoxy)-disiloxan (**J 3**): Sdp. $90^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Lit. $205\text{--}208^\circ\text{C}/25$ Torr [16]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.92$ (t, 18H, CCH_3 , $J = 7$ Hz), 1.60 (q, 12H, CCH_2C , $J = 7$ Hz), 3.74 (t, 12H, OCH_2C , $J = 7$ Hz). MS: $m/z = 426$ (4) M^+ , 367 (100) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$. $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{Si}_2$ (426.7).

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt am Main) wie der Bayer AG (Leverkusen) für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur und Fußnoten

- [1] 165. Mitt.: Wannagat U., Flindt R., Brauer D. J., Bürger H., Dörrenbach F. (1989) Z. Anorg. Allg. Chem. **572**: 33
- [2] Anderson H. H. (1952) J. Am. Chem. Soc. **74**: 1421
- [3] Breederveld H., Waterman H. I. (1953) Res. Corresp. **6**: 35

- [4] Firestone Tire & Rubber: Brit. Pat. 969074 (CA **62**: P 11930 f); Neth. Appl. 284092 (CA **63**: P 701 d); US Pat. 3196136 (CA **63**: P 11724 f)
- [5] Chambers D. W., Wilkens C. J. (1960) J. Chem. Soc. **1960**: 5088
- [6] Goubeau J., Warncke R. (1949) Z. Anorg. Allg. Chem. **259**: 109
- [7] Wannagat U., Liehr W. (1958) Z. Anorg. Allg. Chem. **297**: 129
- [8] Abel E. W., Bush R. P. (1965) J. Organometal. Chem. **3**: 245
- [9] Wannagat U., Schreiner G. (1965) Monatsh. Chem. **96**: 1895
- [10] Moedritzer K., van Wazer J. R. (1964) Inorg. Chem. **3**: 268
- [11] Wannagat U., Bogedain G., Burgdorf D. (in Vorbereitung)
- [12] Einzelheiten siehe: Bogedain G. (1988), Moretto H. H. (1971) Dissertation. Techn. Univ. Braunschweig
- [13] Die Lage der beiden Signale ist hier überraschenderweise umgekehrt als erwartet
- [14] Voronkov M. G. (1959) Zh. Obshch. Khim. **29**: 890
- [15] Peppard D. F., Brown W. G., Johnson W. C. (1946) J. Am. Chem. Soc. **68**: 73
- [16] Filonenko L. P., Pinchuk A. M. (1987) Zh. Obshch. Khim. **57**: 473

Eingegangen 18. Juni 1990. Angenommen 25. Juni 1990.