

Über einige N-substituierte Dimethyl-diamino-silane und verwandte Verbindungen

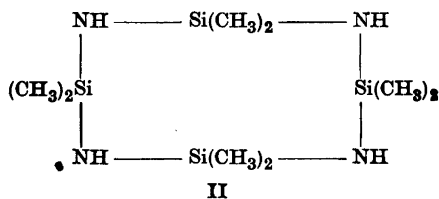
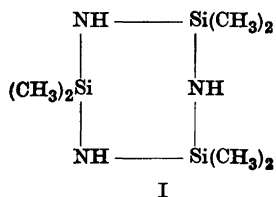
ERIK LARSSON und BENGT SMITH

Institut für organische Chemie, Chalmers Technische Hochschule, Gothenburg, Schweden

Vor etwa einem Jahre war in der Literatur keine Verbindung beschrieben, in der ein Siliziumatom gleichzeitig zwei Kohlenstoffatome und zwei Aminostickstoffatome band. Wir haben daher einige solche Verbindungen darzustellen versucht, indem wir Dimethyl-dichlor-silan mit Ammoniak und einigen primären Aminen reagieren liessen. Die ersten Resultate dieser Untersuchungen konnte der eine (E. L.) von uns in einem Vortrag vor den chemischen Gesellschaften in Lund und Kopenhagen mitteilen, der im Mai 1948 in Kopenhagen gehalten wurde.

Neulich haben Brewer und Haber¹ u. a. die Reaktionen zwischen einigen Alkyl-dichlor-silanen bzw. Dialkyl-dichlor-silanen und Ammoniak studiert. Dieses veranlasst uns im folgenden einige unserer bisherigen Resultate mitzuteilen. Die Resultate von Brewer und Haber über die Reaktion zwischen Dimethyl-dichlor-silan und Ammoniak stimmen mit den unsrigen überein. Dieser Teil unserer Arbeit wird daher im folgenden nur vorübergehend behandelt.

Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Dimethyl-dichlor-silan in Benzol (Brewer und Haber), Diäthyl-äther (Larsson und Smith) sowie Kohlenstofftetrachlorid (Larsson und Smith) oder beim Hinzutropfen von Dimethyl-dichlor-silan zu kaltem, flüssigem Ammoniak erhält man teils Hexamethylcyclotrisilazin $[(CH_3)_2SiNH]_3$ (I), teils Octamethylcyclotetrasilazin $[(CH_3)_2SiNH]_4$ (II):



Diese beiden Verbindungen werden durch Wasser hydrolysiert. Brewer und Haber bestimmten den Stickstoffgehalt in der Weise, dass die Verbindungen mit verdünnter Salzsäure einige Stunden digeriert wurden, wonach die verbrauchte Säure durch Titration mit Alkali ermittelt wurde. Wir haben die Verbindungen in wässrigem Äthylalkohol oder Aceton gelöst und dann direkt mit Salzsäure titriert.

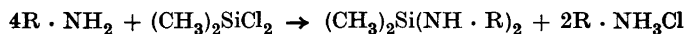
Wenn man Dimethyl-dichlor-silan zu Methylamin oder Äthylamin in dem Molverhältnis 1 : 4 in Diäthyläther oder Benzollösung zutropft, erhält man als Hauptprodukte Dimethyl-bis-(N-methylamino)-silan $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2$ (III) bzw. Dimethyl-bis-(N-äthylamino)-silan $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV). Daneben werden kleine Mengen von noch nicht näher untersuchten Produkten gebildet, die wahrscheinlich die den I und II entsprechenden Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{SiN} \cdot \text{CH}_3]_n$ (V) bzw. $[(\text{CH}_3)_2\text{SiN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3]_n$ (VI) und die nichtcyclischen Verbindungen $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ (VII) bzw. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (VIII) enthalten.

Dasselbe Resultat erhält man wenigstens bei dem Äthylamin, wenn das Äthylamin zu dem Dimethyl-dichlor-silan im Molverhältnisse 4 : 1 zugetropft wird.

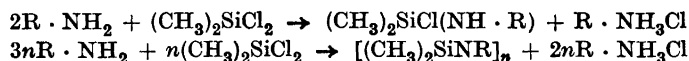
Die Verbindung IV kann ohne Veränderung bei Atmosphärendruck destilliert werden. Die Verbindung III spaltet zum Teil bei einer solchen Destillation Methylamin ab, wobei wahrscheinlich z. B. V und/oder VII gebildet werden dürften.

Wenn eine Lösung von Dimethyl-dichlor-silan in Kohlenstofftetrachlorid zu Anilin in demselben Lösungsmittel (Molverhältnis 1 : 4) zugesetzt wurde, wurde nur die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ (IX) erhalten.

In den oben erwähnten Versuchen wurden auf 1 Mol Dimethyl-dichlor-silan 4 Mole Amin (Methylamin, Äthylamin oder Anilin) verwendet. Diese Aminmenge genügt zu der Umsetzung



Bei der Verwendung von einer geringeren Aminmenge sind andere Reaktionen stöchiometrisch denkbar, z. B.



In einem Versuch mit dem Molverhältnis 3 : 1 zwischen Äthylamin und Dimethyl-dichlor-silan wurden keine nennenswerten Mengen von Dimethyl-

bis-(N-äthylamino)-silan gebildet. Es wurden höher siedende Fraktionen erhalten, aus welchen keine reine Verbindung isoliert werden konnte.

In einem Versuch, wo 3 Mol Anilin pro Mol Dimethyl-dichlor-silan verwendet wurden, konnte aus dem Reaktionsgemisch eine geringe Menge der cyclischen Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{SiN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_3$ (X) isoliert werden. Als Hauptprodukt hatte sich wahrscheinlich die Verbindung IX gebildet.

Die beiden Verbindungen IX und X sind bei Zimmertemperatur fest. IX ist in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln leichtlöslich, scheint aber in heissen Lösungen zersetzt zu werden. X ist dagegen sehr schwerlöslich.

Durch Umsatz von Dimethyl-bis-(N-äthylamino)-silan mit Anilin, Benzylamin und Heptylamin wurden Dimethyl-bis-(N-phenylamino)-silan, Dimethyl-bis-(N-benzylamino)-silan und Dimethyl-bis-(N-heptylamino)-silan in guten Ausbeuten dargestellt. Aus Octamethylcyclotetrasilazin und Anilin wurde Dimethyl-bis-(N-phenylamino)-silan dargestellt. Diese Umsetzungen entsprechen denjenigen zwischen Triäthyl-(N-äthylamino)-silan und Aminen, die Larsson² untersucht hat.

In der Tabelle 1 sind die Dichten d^{20} , Brechungsexponenten n_D^{20} (D-Linie) und Molekularrefraktionen MR_D^{20} (D-Linie) bei $20,0^\circ$ für einige der dargestellten Verbindungen zusammengestellt. Bestimmungen an Dimethyl-bis-(N-methylamino)-silan sind nicht mitgenommen, da ihre Ausführung von der Luftfeuchtigkeit gestört wurde.

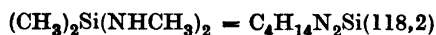
Tabelle 1. Dichten, Brechungsexponenten und Molekularrefraktionen für einige der dargestellten Verbindungen.

	d^{20}	n_D^{20}	MR_D^{20}
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,8067	1,4151	45,4
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_3]_2$	0,8297	1,4425	91,5
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,0090	1,5409	84,2

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

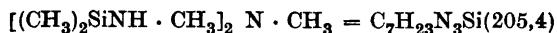
Dimethyl-bis-(N-methylamino)-silan (III)

27,1 g (0,21 Mol) Dimethyl-dichlor-silan in 30 ml abs. Diäthyläther wurden zu einer Lösung von 31,1 g (1,0 Mol) Methylamin in 200 ml abs. Diäthyläther hinzugetropft, wobei das Reaktionsgemisch auf -15° gekühlt wurde. Nachdem alles Dimethyl-dichlor-silan zugegeben worden war, wurde das Reaktionsgemisch während 45 Minuten zum Sieden erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das ausgefällte Methylaminhydrochlorid abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das Filtrat und der Waschäther wurden vereinigt und destilliert. Es wurden 14,4 g Rohprodukt vom Sdp. $65-70^\circ$ (175 mm) und Äquiv.-Gewicht (Titration mit HCl) 60,9 erhalten. Die Umdestillation ergab Dimethyl-bis-(N-methylamino)-silan vom Sdp. 66° (165 mm).

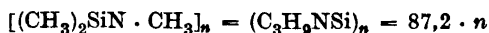


Ber.	Si 23,7	Äquiv.-Gew. 59,1
Gef.	» 24,1	» » 59,8

Bei der Destillation des reinen Dimethyl-bis-(N-methylamino)-silans bei 776 mm wurde der Sdp. 105° erhalten, aber die Verbindung wurde zum Teil zersetzt und ein Destillationsrest erhalten, der bei Destillation in Vakuum ein Produkt vom Sdp. 75–76° (10 mm), Äquiv.-Gew. 72,7, % N 19,0 und % Si 25,6 ergab. Diese Zusammensetzung liegt sehr nahe derjenigen des Tri-N-methyl-diamino-tetramethyldisilazins (VII).



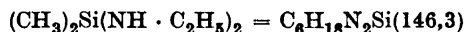
Ber.	N 20,5	Si 27,3	Äquiv.-Gew. 68,5
Gef.	» 19,0	» 25,6	» » 72,7



Ber.	N 16,1	Si 32,2	Äquiv.-Gew. 87,2
Gef.	» 19,0	» 25,6	» » 72,7

Dimethyl-bis-(N-äthylamino)-silan (I V)

a) 58,1 g (0,45 Mol) Dimethyl-dichlor-silan in 50 ml Benzol wurden bei etwa – 5 zu 81,2 g (1,8 Mol) Äthylamin in 150 ml Benzol hinzugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch während 1 Stunde bei gelindem Sieden gehalten. Es wurde dann wie in der vorangehenden Synthese aufgearbeitet. Das Rohprodukt wog 45,0 g und hatte den Sdp. 70–84° (78 mm) und das Äquiv.-Gew. 75,0 (Titration mit HCl). Die Umdestillation ergab reines Dimethyl-bis-(N-äthylamino)-silan vom Sdp. 139° (775 mm). Die Verbindung kann bei diesem Druck ohne Zersetzung destilliert werden.



Ber.	Si 19,2	Äquiv.-Gew. 73,1
Gef.	» 19,4	» » 73,8

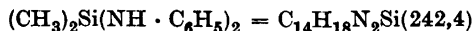
b) 36,1 g (0,8 Mol) Äthylamin von etwa – 10° wurden zu 25,8 g (0,2 Mol) Dimethyl-dichlor-silan in 100 ml Benzol hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde dabei bei etwa 18° gehalten. Dann wurde es während 1 Stunde bei gelindem Sieden gehalten und in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet. Das Rohprodukt wog 19,6 g und hatte den Sdp. 74–77° (90 mm) und das Äquiv.-Gew. 76,1.

c) 40,5 g (0,9 Mol) Äthylamin von etwa – 10° wurden zu 38,7 g (0,3 Mol) Dimethyl-dichlor-silan in 100 ml Benzol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde hierbei bei Zimmertemperatur gehalten. Dann wurde es während 1 Stunde bei gelindem Sieden gehalten und in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet. Bei der Destillation wurden zwei Fraktionen aufgenommen. Die erste von diesen wog 13,0 g und hatte den Sdp. 85–95° (10 mm). Sie siedete bei Umdestillation hauptsächlich bei 90–91° (12 mm) und ergab

dann % N 13,3, % Si 24,1, % Cl 6,6 und Äquiv.-Gew. 137 (Titration mit HCl). Die zweite Fraktion wog 1,8 g und enthielt 1,0 % Cl. Aus diesen Fraktionen konnte kein chlorfreies Produkt isoliert werden.

Dimethyl-bis-(N-phenylamino)-silan (IX)

a) 32,3 g (0,25 Mol) Dimethyl-dichlor-silan in 50 ml Kohlenstofftetrachlorid wurden bei Zimmertemperatur zu 93,1 g (1,0 Mol) Anilin in 50 ml Kohlenstofftetrachlorid zuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde während 30 Minuten zum Sieden erwärmt. Die Aufarbeitung des Gemisches in gewöhnlicher Weise ergab 40,0 g Rohprodukt vom Sdp. 174–176° (4–5 mm), das bei Zimmertemperatur fest war. Das Rohprodukt wurde in kleinen Mengen in Petroläther bei etwa 25° zur Sättigung gelöst. Die Lösung wurde auf etwa –20° gekühlt, wobei reines Dimethyl-bis-(N-phenylamino)-silan vom Schmp 56° auskristallisierte.



Ber.	N 11,6	Gef.	N 11,6
------	--------	------	--------

Bei Erwärmung der Verbindung in Petroläther oder bei längerem Aufbewahren in diesem Lösungsmittel wird die Verbindung verändert, so dass sie nicht daraus kristallisiert erhalten werden kann. Dasselbe gilt wenigstens auch für Benzollösungen.

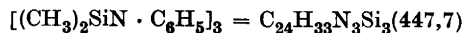
b) 37,2 g (0,4 Mol) Anilin in 25 ml Kohlenstofftetrachlorid wurden bei Zimmertemperatur zu 12,9 g (0,1 Mol) Dimethyl-dichlor-silan in 25 ml Kohlenstofftetrachlorid zuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde während 30 Minuten zum Sieden erwärmt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in gewöhnlicher Weise ergab 16,5 g Rohprodukt vom Sdp. 190–193° (11 mm), Schmp. 41° und % Si 11,8.

c) Ein Gemisch von 2,9 g (0,01 Mol) Octamethylcyclotetrasilazin und 15,0 g (0,16 Mol) Anilin wurde auf etwa 180° während 2 Stunden erwärmt, wobei Ammoniak entwickelt wurde. Das Reaktionsgemisch ergab dann bei Destillation 6,1 g Dimethyl-bis-(N-phenylamino)-silan vom Sdp. 174–179° (5–6 mm) und Schmp. 47–51° (ohne Umkristallisation).

d) Ein Gemisch von 5,0 g (0,034 Mol) Dimethyl-bis-(N-äthylamino)-silan und 30,0 g (0,32 Mol) Anilin ergab wie in dem vorangehenden Versuch 7,8 g Dimethyl-bis-(N-phenylamino)-silan vom Sdp. 171–172° (4 mm). Nach vorsichtiger Umkristallisation wurden Schmp. 56°, % N 11,6 (gef.), 11,6 (ber.), % Si 11,8 (gef.), 11,6 (ber.) erhalten.

Tri-N-phenyl-hexamethylcyclotrisilazin (X)

111,7 g (1,2 Mol) Anilin wurden zu 51,6 g (0,4 Mol) Dimethyl-dichlor-silan in 100 ml Kohlenstofftetrachlorid hinzuge tropft, wobei das Reaktionsgemisch durch Selbsterwärmen auf 45–60° gehalten wurde. Nachdem alles Anilin zugesetzt worden war, wurde das Reaktionsgemisch während 1 Stunde zum Sieden erwärmt. Die Aufarbeitung ergab 30,9 g Flüssigkeit vom Sdp. 190–193° (11 mm). Dieses Produkt war bei Zimmertemperatur fest. Durch Behandlung mit Petroläther konnten daraus etwa 2 g in Petroläther schwerlösliche Krystalle isoliert werden. Die Hauptmasse war leicht löslich in Petroläther und chlorfrei. Daraus konnte keine einheitliche Substanz isoliert werden. Die erwähnten Krystalle hatte den Schmp. 249–250°. Die Analysen wiesen auf Tri-N-phenyl-hexamethylcyclotrisilazin hin.



Ber.	H 7,4	N 9,4	Si 18,8	Mol.-Gew. 448
Gef.	» 7,5	» 9,2	» 18,8	» » 430, 480 (Äther)

Dimethyl-bis-(N-benzylamino)-silan

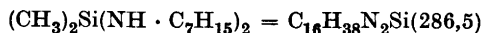
Ein Gemisch von 5,8 g (0,04 Mol) Dimethyl-bis-(N-äthylamino)-silan und 14,0 g (0,13 Mol) Benzylamin wurde während 60 Minuten auf etwa 150° erwärmt und dann destilliert. Es wurden 9,2 g Dimethyl-bis-(N-benzylamino)-silan vom Sdp. 174–178° (5 mm) erhalten.



Ber.	Si 10,4	Äquiv.-Gew. 135,2
Gef.	» 10,1	» » 137,0

Dimethyl-bis-(N-heptylamino)-silan

5,8 g (0,04 Mol) Dimethyl-bis-(N-äthylamino)-silan und 12,3 g (0,11 Mol) *n*-Heptylamin ergaben wie in dem vorangehenden Versuch 7,6 g Dimethyl-bis-(N-heptylamino)-silan vom Sdp. 169–170° (12 mm).



Ber.	Si 9,8	Äquiv.-Gew. 143,3
Gef.	» 9,7	» » 145,6

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden einige Verbindungen von der allgemeinen Formel $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH} \cdot \text{R})_2$ mit $\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ dargestellt. Ausserdem wurde die cyclische Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{Si} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_3$ in geringer Menge erhalten.

Die Untersuchung ist mit Unterstützung von *Uddeholms AB* und *Allmänna Svenska Elektriska AB* ausgeführt worden, wofür wir bestens danken.

LITERATUR

1. Brewer, S. D., und Haber, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 3888.
2. Larsson, E. *Svensk Kem. Tid.* **61** (1949) 59.

Eingegangen am 11. April 1949.