

Über Tri-*n*-propyl-amino-silan und einige verwandte Verbindungen

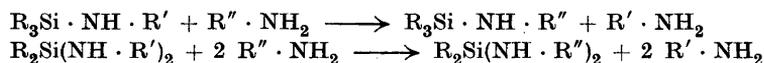
ERIK LARSSON und ROLF MÄRIN

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

In einigen früheren Untersuchungen*, die in dem organisch-chemischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule ausgeführt worden sind, wurden u.a. die folgenden Si-N-Verbindungen dargestellt:



Diese Untersuchungen hatten hauptsächlich den Zweck, die Anwendbarkeit der doppelten Umsetzungen



zur Darstellung von N-substituierten Amino-silanen zu zeigen und wurden mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ durchgeführt. Die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{NH} \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}_3\text{Si} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}'$ und $\text{R}_2\text{Si}(\text{NH} \cdot \text{R}')_2$ können in wässriger Alkohollösung oder Acetonlösung mit Salzsäure (Methylrot) titriert werden, wenn das Amin $\text{R}' \cdot \text{NH}_2$ titrierbar ist. Ob diese Titrierbarkeit von einer sehr raschen Hydrolyse des Amino-silans in Silanol und Amin oder von der Basenstärke des Amino-silans abhängig ist, ist noch nicht näher untersucht. Es scheint jedoch, als ob die Bindung zwischen den Silizium- und Stickstoffatomen so leicht hydrolysiert wird, dass der Stickstoff bei dem Endpunkt der Titration als $\text{R}' \text{NH}_3^+$ vorliegt.

* R, R' und R'' sind Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen. R kann auch eine *t*-Butoxygruppe sein.

Es ist zu vermuten, dass die Festigkeit der Bindung zwischen den Silizium- und Stickstoffatomen in einer Verbundung $R_3Si \cdot NH \cdot R'$ sowohl durch R als auch R' beeinflusst wird. Es wäre daher von Interesse, die erwähnte doppelte Umsetzung und Titrierbarkeit der Silizium-Stickstoff-Verbindungen näher zu untersuchen, wenn R eine Aryl-, Aralkyl- oder höhere Alkyl-gruppe ist. Von denselben Gesichtspunkten aus würde es vom Interesse sein, einige Verbindungen $R_3Si \cdot N \begin{matrix} \swarrow R' \\ \searrow R \end{matrix}$ darzustellen und zu untersuchen.

Als Teil eines nach diesen Gesichtspunkten geplanten Arbeitsprogrammes wurde die folgende Untersuchung über Tri-*n*-propyl-amino-silan und einige seiner N-substitutionsderivate vorgenommen.

Die folgenden Verbindungen mit Silizium-Stickstoff-Bindungen wurden hergestellt:

- I $(n-C_3H_7)_3Si \cdot NH_2$
- II $(n-C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH_3$
- III $(n-C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_3$
- IV $(n-C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
- V $(n-C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$
- VI $(n-C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot C_6H_5$
- VII $(n-C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
- VIII $(n-C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
- IX $(n-C_3H_7)_3Si \cdot N(CH_3)_2$
- X $(n-C_3H_7)_3Si \cdot N(CH_2 \cdot CH_3)_2$.

Die Verbindungen I—V, IX und X wurden aus Tri-*n*-propyl-chlor-silan und Ammoniak oder dem betreffenden Amin dargestellt. Die doppelte Umsetzung zwischen I und Anilin, Benzylamin bzw. β -Phenäthylamin ergab VI, VII bzw. VIII. VII wurde ausserdem aus IV und Benzylamin dargestellt. Die Verbindungen I—V und VII—X können mit Salzsäure (Methylrot) in wässriger Alkohollösung titriert werden.

Die Verbindung IV ergibt mit Methanol Tri-*n*-propyl-methoxy-silan. Überhaupt dürften die Verbindungen I—X mit Alkoholen unter Bildung von Tri-*n*-propyl-alkoxy-silan reagieren können.

Tri-*n*-propyl-chlor-silan, das als Ausgangsmaterial bei einigen von den Synthesen verwendet wurde, ist nicht früher in der Literatur beschrieben. Wir haben es etwa in derselben Weise dargestellt, wie DiGiorgio, Strong, Sommer und Whitmore². Triäthyl-chlor-silan darstellten. Tetraäthoxy-silan ergab mit *n*-Propylmagnesiumchlorid im Überschuss und nach Hydrolyse des Reaktionsproduktes ein Gemisch von Tri-*n*-propyl-silanol, Tri-*n*-propyl-äthoxysilan und Hexa-*n*-propyl-disiloxan, aus dem in konzentrierter Schwefelsäure mit Ammoniumchlorid Tri-*n*-propyl-chlor-silan erhalten wurde.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tri-n-propyl-chlor-silan

175,1 g (7,2 G.-Atome) Magnesiumspäne in 400 ml abs. Äther wurden unter Rühren bei höchstens 70° mit 565 g (7,2 Mol) *n*-Propylchlorid grignardiert. Das Reaktionsgemisch wurde im Laufe von 4 Stunden unter Rühren mit 172,8 g (0,85 Mol) Tetraäthoxy-silan versetzt. Dann wurde es während 2 Stunden siedend gehalten, wonach 200 ml Toluol zugesetzt und der grösste Teil des Äthers im Laufe von etwa 3,5 Stunden abdestilliert wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann während 11 Stunden unter Rühren (Temperatur 100–110°) erwärmt und nach dem Erkalten allmählich mit 5 *N* Salzsäure im Überschuss zugesetzt. Die Toluollösung wurde abgetrennt und die Wasserlösung mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mit der Toluollösung vereinigt. Die Toluollösung wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen und dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol wurde bei Atmosphärendruck abgetrieben und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Es wurden 125 g eines Gemisches von Tri-*n*-propyl-silanol, Tri-*n*-propyl-äthoxy-silan und Hexa-*n*-propyl-disiloxan vom Sdp. 65–155° (16 mm) erhalten.

125 g dieses Gemisches wurden unter Rühren und Kühlen mit Eis in 250 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren mit 95 g Ammoniumchlorid in kleinen Portionen versetzt. Nachdem alles Ammoniumchlorid zugesetzt worden war, bildete das Tri-*n*-propyl-chlor-silan eine obere leichte Schicht. Diese wurde abgetrennt und destilliert. Es wurden 115 g Tri-*n*-propyl-chlor-silan vom Sdp. 67–71° (8 mm) erhalten. Auf Tetraäthoxy-silan berechnet betrug die Ausbeute 70 %.

$(C_3H_7)_3SiCl = C_9H_{21}ClSi$ (192,8)	Ber.	Cl 18,4	Si 14,6
	Gef.	» 18,4	» 14,9

Tri-n-propyl-aminosilan (I)

Zu einem mit Kohlensäureschnee und Alkohol gekühlten Gemisch von 200 g flüssigem Ammoniak und 200 ml abs. Äther wurde eine Lösung von 77,1 g (0,4 Mol) Tri-*n*-propyl-chlor-silan in 200 ml abs. Äther zugetropft. Nach fünfstündigem Stehenlassen in dem Kältegemisch liess man das Ammoniak langsam abdunsten, wonach das Ammoniumchlorid unter Feuchtigkeitsabschluss abfiltriert und mit Äther sorgfältig gewaschen wurde. Bei der Destillation der Ätherlösung wurden 61,6 (ber. 69,3) g Tri-*n*-propyl-amino-silan vom Sdp. 70–72° (9 mm) erhalten.

$(C_3H_7)_3Si \cdot NH_2 = C_9H_{23}NSi$ (173,3)	Ber.	Si 16,2	Äquiv.-Gew. 173,3
	Gef.	» 15,8	» » 174,0

Tri-n-propyl-N-methylaminosilan (II)

Zu einer Lösung von 19,2 g (0,1 Mol) Tri-*n*-propyl-chlor-silan in 50 ml abs. Äther wurden unter Rühren und Kühlen auf – 20° 6,2 g (0,2 Mol) Methylamin in 50 ml abs. Äther zugetropft. Die Hydrochloridfällung wurde unter Feuchtigkeitsabschluss abfil-

triert und mit Äther gewaschen. Aus den Ätherlösungen wurden bei der Destillation 13,8 (ber. 18,7) g Tri-*n*-propyl-N-methylamino-silan vom Sdp. 195–196° erhalten.

$(C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH_3 = C_{10}H_{25}NSi$ (187,4)	Ber.	Si 15,0	Äquiv.-Gew.	187,4
	Gef.	» 14,9	» »	188,8

Tri-*n*-propyl-N-äthylamino-silan (III)

Zu einer Lösung von 19,2 g (0,1 Mol) Tri-*n*-propyl-chlor-silan in 50 ml abs. Äther wurden 9,0 g (0,2 Mol) Äthylamin in 50 ml abs. Äther unter Kühlen zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch während 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die Hydrochloridfällung wurde unter Feuchtigkeitsabschluss abfiltriert und mit Äther gewaschen. Die Ätherlösung ergab bei der Destillation 13,0 (ber. 20,1) g Tri-*n*-propyl-N-äthylamino-silan vom Sdp. 75–76° (3 mm).

$(C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_3 = C_{11}H_{27}NSi$ (201,4)	ber.	Si 13,9	Äquiv.-Gew.	201,4
	Gef.	» 13,4	» »	204,6

Tri-*n*-propyl-N-*n*-propylamino-silan (IV)

Zu einer Lösung von 38,5 g (0,2 Mol) Tri-*n*-propyl-chlor-silan in 50 ml abs. Äther wurden 23,6 g (0,4 Mol) *n*-Propylamin in 50 ml abs. Äther zugesetzt, wonach das Reaktionsgemisch während 2 Stunden siedend gehalten wurde. Die Hydrochloridfällung wurde in üblicher Weise abfiltriert und gewaschen. Die Ätherlösung ergab bei der Destillation 27,2 (ber. 43,1) g Tri-*n*-propyl-N-*n*-propylamino-silan vom Sdp. 95° (6 mm).

$(C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 = C_{12}H_{29}NSi$ (215,4)	Ber.	N 6,6	Si 13,0	Äquiv.-Gew.	215,4
	Gef.	» 6,7	» 12,8	» »	216,2

Tri-*n*-propyl-N-*i*-propylamino-silan (V)

19,2 g (0,1 Mol) Tri-*n*-propyl-chlor-silan in 50 ml abs. Äther und 11,8 g (0,2 Mol) *i*-Propylamin in 50 ml Äther ergaben wie in der vorangehenden Synthese 16,0 (ber. 21,5) g Tri-*n*-propyl-N-*i*-propylamino-silan vom Sdp. 79–80° (9 mm).

$(C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2 = C_{12}H_{29}NSi$ (215,4)	Ber.	Si 13,0	Äquiv.-Gew.	215,4
	Gef.	» 12,7	» »	217,3

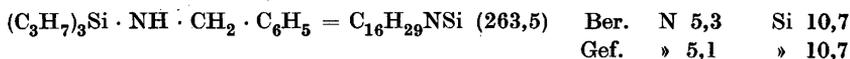
Tri-*n*-propyl-N-phenylamino-silan (VI)

15,6 g (0,09 Mol) Tri-*n*-propylamino-silan und 16,8 g (0,18 Mol) Anilin wurden gemischt. Das Reaktionsgemisch wurde während 1,5 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erwärmt. Die darauf folgende Fraktionierung ergab 19,5 (ber. 22,4) g Tri-*n*-propyl-N-phenylamino-silan vom Sdp. 142–143° (5 mm).

$(C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_{15}H_{27}NSi$ (249,4)	Ber.	H 10,9	Si 11,25
	Gef.	» 10,9	» 11,2

Tri-*n*-propyl-N-benzylamino-silan (VII)

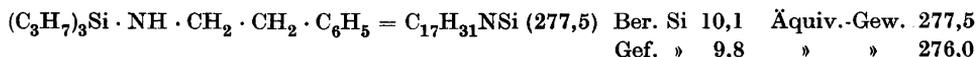
a) Ein Gemisch von 10,4 g (0,06 Mol) Tri-*n*-propylamino-silan und 12,9 g (0,12 Mol) Benzylamin ergab nach dem Sieden während 2,5 Stunden bei der Destillation 10,1 (ber. 15,8) g Tri-*n*-propyl-N-benzylamino-silan vom Sdp. 147–148° (6 mm).



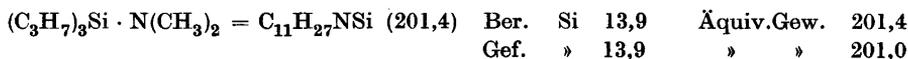
b) Aus einem Gemisch von 10,7 g (0,05 Mol) Tri-*n*-propyl-N-*n*-propylamino-silan und 10,7 g (0,1 Mol) Benzylamin wurde während 2,5 Stunden *n*-Propylamin abdestilliert, wonach der Rückstand fraktioniert wurde. Es wurden dabei 10,6 (ber. 13,2) g Tri-*n*-propyl-N-benzylamino-silan vom Sdp. 145–146° (5 mm) erhalten.

Tri-*n*-propyl-N- β -phenäthylamino-silan (VIII)

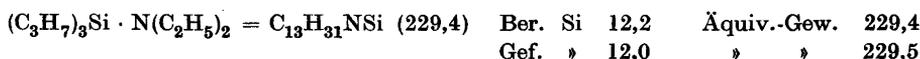
Ein Gemisch von 10,4 g (0,06 Mol) Tri-*n*-propylamino-silan und 14,5 g (0,12 Mol) β -Phenäthylamin ergab wie in dem vorangehenden Versuch 10,0 (ber. 16,7) g Tri-*n*-propyl-N- β -phenäthylamino-silan vom Sdp. 154–155° (3 mm).

Tri-*n*-propyl-N-dimethylamino-silan (IX)

Zu einer auf etwa – 20° gekühlten Lösung von 9,0 g (0,2 Mol) Dimethylamin in 50 ml abs. Äther wurden unter Rühren 19,2 g (0,1 Mol) Tri-*n*-propyl-chlor-silan in 50 ml abs. Äther zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde dann während 4 Stunden unter Kühlen gerührt, wonach die Hydrochloridfällung in üblicher Weise abfiltriert wurde. Die Ätherlösung ergab bei der Destillation 14,2 (ber. 20,1) g Tri-*n*-propyl-N-dimethylamino-silan vom Sdp. 58–60° (3 mm).

Tri-*n*-propyl-N-diäthylamino-silan (X)

27,7 g (0,5 Mol) Diäthylamin in 50 ml abs. Äther und 19,2 g (0,1 Mol) Tri-*n*-propylamino-silan in 50 ml abs. Äther ergaben wie in dem vorangehenden Versuch 18,0 (ber. 22,9) g Tri-*n*-propyl-N-diäthylamino-silan vom Sdp. 95–96° (7 mm).



Tri-*n*-propyl-methoxy-silan

Ein Gemisch von 5,0 g (0,15 Mol) Methanol und 10,7 g (0,05 Mol) Tri-*n*-propyl-*N-n*-propylamino-silan wurde während 2 Stunden zum Sieden erwärmt und dann destilliert. Es wurden 6,5 (ber. 9,4) g Tri-*n*-propylmethoxy-silan vom Sdp. 63° (4 mm) erhalten.

$(C_3H_7)_3Si \cdot OCH_3 = C_{10}H_{24}OSi$ (188,4)	Ber. Si	14,9	OCH_3	16,5
	Gef. »	14,5	»	16,7

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Reihe Amino-silane von der allgemeinen Formel $(n-C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot R$ mit $R = H, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, C_6H_5, C_6H_5 \cdot CH_2, C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ dargestellt. Weiter wurden $(n-C_3H_7)_3Si \cdot N(CH_3)_2$ und $(n-C_3H_7)_3Si \cdot N(C_2H_5)_2$ hergestellt. Durch Methanolyse von $(n-C_3H_7)_3Si \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ wurde $(n-C_3H_7)_3Si \cdot OCH_3$ erhalten.

LITERATUR

- Larsson, E. *Svensk Kem. Tid.* 61 (1949) 59.
Larsson, E., und Mjörne, O. *Chalmers Tek. Högskol. Handl.* 87 (1949) 29.
Larsson, E., und Smith, B. *Acta Chem. Scand.* 3 (1949) 487.
Mjörne, O. *Svensk Kem. Tid.* 62 (1950) 120.
Larsson, E., und Smith, B. *Svensk Kem. Tid.* 62 (1950) 141.
Larsson, E. *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 45.
- DiGiorgio, P. A., Strong, W. A., Sommer, L. H., und Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 1380.

Eingegangen am 28. April 1951.