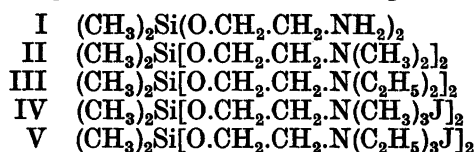


Über einige Reaktionsprodukte von Dimethyldiäthoxysilan mit Aminoalkoholen

ERIK LARSSON

Chemisches Institut der Universität, Abteilung für organische Chemie, Lund, Schweden

Im folgenden wird die Darstellung der fünf Verbindungen I—V beschrieben



Die Verbindungen I—III wurden durch Umsatz von Dimethyldiäthoxysilan mit den betreffenden Aminoalkoholen (β -Aminoäthanol, β -Dimethylaminoäthanol bzw. β -Diäthylaminoäthanol) im Überschuss erhalten. Um beide Äthoxygruppen des Dimethyldiäthoxysilans gegen Aminoalkoxygruppen auszutauschen, wurde ausserdem zu den Reaktionsgemischen etwas metallisches Natrium (das sich zu Alkoholat umsetzt) zugesetzt und der gebildete Äthylalkohol in dem Masse abdestilliert, wie er gebildet wurde. Die drei Verbindungen I—III sind Flüssigkeiten. Sie sind etwas löslich in Wasser, worin sie allmählich hydrolysiert werden. Die Hydrolyse erfolgt rascher, wenn zu den Lösungen starke Säuren oder Alkalien zugesetzt werden. IV und V kristallisieren gut und lösen sich leicht in Wasser.

Es wurde oben angenommen, dass die aus Dimethyldiäthoxysilan und β -Aminoäthanol gebildete Verbindung zwei Si—O—C-Bindungen gemäss der Formel I hat. Man kann aber im voraus nicht ohne weiteres eine Struktur mit zwei Si—N—C-Bindungen gemäss VI ausschliessen



welche Verbindung möglicherweise durch Aminolyse des Dimethyldiäthoxysilans entstehen könnte. Die Struktur VI ist aber aus folgenden Gründen ausgeschlossen.

1) Dimethyldiäthoxysilan reagiert nicht mit einem primären Amin $\text{R}.\text{NH}_2$ in Gegenwart von Natriumalkoholat unter Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH}.\text{R})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH}.\text{R})_2$.

2) β -Dimethylaminoäthanol und β -Diäthylaminoäthanol reagieren leicht mit Dimethyldiäthoxysilan, trotzdem dass sie keine N—H-Bindungen haben.

3) Die aus Dimethyldiäthoxysilan und β -Aminoäthanol erhaltene Verbindung reagiert nicht mit metallischem Natrium unter Wasserstoffentwicklung und kann daher keine Hydroxygruppen enthalten.

4) Die aus Dimethyldiäthoxysilan und β -Aminoäthanol erhaltene Verbindung reagiert heftig mit Methyljodid, was eher für eine freie Aminogruppe als für eine Si-NH-Bindung oder für eine freie Hydroxygruppe spricht.

Die Titrierbarkeit der Verbindung aus Dimethyldiäthoxysilan und β -Aminoäthanol mit Salzsäure (Methylrot) in wässrig-alkoholischer Lösung ist kein Beweis für die Formel I, denn eine Verbindung VI würde auch, wie viele andere Si-NH-Verbindungen, mit Salzsäure unter den erwähnten Bedingungen titrierbar sein¹. Es ist sehr wahrscheinlich, dass eine Verbindung VI während der Titration mit Salzsäure unter Bildung von titrierbarem Äthanolamin zerlegt wird.

Eine Lichtabsorption, die I im ultraroten Gebiet bei 2,8—3,0 μ zeigt, rührt von den NH_2 -Gruppen her. Sie verschwindet, wenn die Wasserstoffatome dieser Gruppen gegen Methylgruppen ausgetauscht werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dimethyl-di(β -aminoäthoxy)silan (I). Ein Gemisch von 29,6 g (0,2 Mol) Dimethyldiäthoxysilan, 36,6 g (0,6 Mol) β -Aminoäthanol und 0,2 g Natrium wurde langsam in einem Kolben mit Vigreuxaufsatz und Destillationsrohr erhitzt bis kein Äthylalkohol mehr abdestillierte. Danach wurde fraktioniert. Es wurden 17,5 g I vom Sdp 116—116,5° (20 mm) erhalten. (Gef.: C 40,0; H 9,9; N 15,6; Si 15,7; Äquiv.-Gew. 89,8 *). Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}$ (178,3): C 40,4; H 10,2; N 15,7; Si 15,7; Äquiv.-Gew. 89,1).

Dimethyl-di(β -dimethylaminoäthoxy)silan (II). Diese Verbindung wurde in derselben Weise wie I aus 29,6 g (0,2 Mol) Dimethyldiäthoxysilan, 53,4 g (0,6 Mol) β -Dimethylaminoäthanol und 0,2 g Natrium dargestellt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches wurden 18,0 g II vom Sdp 113—115° (21 mm) erhalten. (Gef.: C 51,2; H 11,2; N 12,0; Si 12,2; Äquiv.-Gew. 118,0. Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}$ (234,4): C 51,2; H 11,2; N 11,95; Si 12,0; Äquiv.-Gew. 117,2).

Dimethyl-di(β -diäthylaminoäthoxy)silan (III). 29,6 g (0,2 Mol) Dimethyldiäthoxysilan, 70,2 g (0,6 Mol) β -Diäthylaminoäthanol und 0,2 g Natrium ergaben, wie bei der Darstellung von I und II beschrieben worden ist, 40,6 g III vom Sdp 152—153° (20 mm). (Gef.: C 57,9; H 11,9; N 9,8; Si 9,7; Äquiv.-Gew. 145,4. Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}$ (290,5): C 57,9; H 11,8; N 9,6; Si 9,7; Äquiv.-Gew. 145,2).

Additionsprodukt von II und Methyljodid (IV). Zu einer Lösung von 4,7 g (0,02 Mol) II in 25 ml Aceton wurden unter Kühlung eine Lösung von 6,3 g (0,04 Mol + 10 %) Methyljodid in 25 ml Aceton zugetropft. Nach 1 Stunde wurde die gebildete Kristallmasse abgesaugt und sorgfältig mit Aceton gewaschen. Ausbeute: 9,4 g Kristalle (IV) vom Schmp 191—192° (Zersetzung). Nach Umkristallisation aus Wasser + Aceton war der Schmp 192—193° (Zersetzung). (Gef.: C 27,7; H 6,2; N 5,4; J 49,1; Si 5,4. Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}]_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}_2\text{Si}$ (518,3): C 27,8; H 6,2; N 5,4; J 49,0; Si 5,4).

Additionsprodukt von III und Äthyljodid (V). 5,8 g III in 25 ml Aceton und 7,0 g (0,04 Mol + 10 %) Äthyljodid in 25 ml Aceton wurden vermischt. Am nächsten Tage wurden 6,5 g Kristalle (VI) abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Schmp >225° (Zersetzung). (Gef.: C 36,1; H 7,5; N 4,7; J 42,3; Si 4,6. Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}]_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}_2\text{Si}$ (602,5): C 35,9; H 7,4; N 4,7; J 42,1; Si 4,7).

* Die Äquivalentgewichte wurden hier und im folgenden durch Titration mit Salzsäure (Methylrot) in einem Gemisch von Wasser und Alkohol ermittelt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Darstellung von Dimethyl-di(β -aminoäthoxy)silan und einige seiner N-Alkylderivate beschrieben.

LITERATUR

1. Larsson, E. und Mårin, B. *Acta Chem. Scand.* 5 (1951) 1173.

Eingegangen am 4. März 1954.