

ULRICH WANNAGAT, KLAUS BEHMELE und HANS BÜRGER

Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, XL^{1,2)}**Dreifach silylsubstituierte Amine mit Trihalogensilyl-Gruppen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 25. Februar 1964)

Trihalogensilyl-bis-trimethylsilyl-amine, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{SiX}_3$, mit $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}$ wurden auf verschiedenen Wegen (Rkk. 1, 2, 4, 5, 7) dargestellt und in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert; an Hand von IR- und NMR-Spektren werden ihre Strukturmerkmale diskutiert.

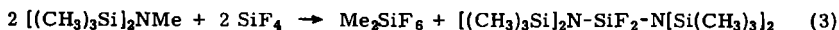
Von dreifach silylsubstituierten Aminen waren bis vor kurzem nur drei Vertreter bekannt: $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$, $(\text{CH}_3\text{SiH}_2)_3\text{N}$ und $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{N}$. Erst die Darstellung der Alkali-bis-silyl-amide^{3,4)} und ihre weitere Umsetzung mit Chlorsilanen^{1,3-10)} ließ die Klasse der Tris-silyl-amine leicht zugänglich werden. Uns interessierte in diesem Zusammenhang, in welchem Ausmaß sich auch andere Halogensilane verwenden ließen und wie weit die Eigenschaften der halogensubstituierten Tris-silyl-amine von der Funktion des einzelnen Halogens bzw. Pseudohalogen bestimmt werden. Da an Si gebundenes H negativ polarisiert ist und sich weitgehend wie ein Halogenatom verhält, wurden SiH_3 -Derivate in die Untersuchungen einbezogen.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER BIS-TRIMETHYLSILYL-TRIHALOGENSILYL-AMINE

Als Alkali-bis-trimethylsilyl-amide wurden das Li- und das reaktionsfähigere Na-Derivat herangezogen. Sie reagierten leicht und in guten Ausbeuten (70–85%) mit den Siliciumtetrahalogeniden nach (1).



Me = Li, Na; X = Cl, Br, J

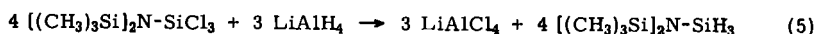
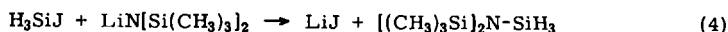


- 1) XXXIX. Mittel.: U. WANNAGAT, K. BEHMELE, H. WOLF und H. BÜRGER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- 2) Teilweise mit Auszügen aus der Diplomarbeit H. BÜRGER, Techn. Hochschule Aachen 1961, und der Dissertat. K. BEHMELE, Techn. Hochschule Graz 1964.
- 3) U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Angew. Chem. 71, 574 [1959].
- 4) U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. 94, 1540 [1961].
- 5) U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. 308, 337 [1961].
- 6) U. WANNAGAT und H. BÜRGER, Angew. Chem. 75, 95 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 46 [1963].
- 7) U. WANNAGAT und H. BÜRGER, Z. anorg. allg. Chem. 326, 309 [1963].
- 8) U. WANNAGAT, H. BÜRGER, P. GEYMAYER und G. TORPER, Mh. Chem. 95, 39 [1964].
- 9) J. GOUBEAU und J. JIMENEZ-BARBERA, Z. anorg. allg. Chem. 303, 218 [1960].
- 10) H. NIEDERPRÜM, Angew. Chem. 75, 165 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 150 [1963].

Im Falle des SiF_4 bilden sich nicht Alkalifluoride, sondern Alkali-hexafluorosilikate nach (2); auch mußten Temperaturen $< -60^\circ$ eingehalten werden, da andernfalls die Weitersubstitution schneller verläuft und nach (3) zum 3.3-Difluor-2.4-bis-trimethylsilyl-1.1.1.5.5.5-hexamethyl-trisilazan führt¹¹⁾; die anderen Siliciumhalogenide reagierten in der Regel erst in siedenden Lösungsmitteln. Diese außerordentliche Reaktionsbereitschaft des SiF_4 ist überraschend, da es sich — im Gegensatz zu den anderen Siliciumhalogeniden — mit Ammoniak oder Aminen nicht unter Substitution, sondern nur unter Addition umsetzt. Auch SiJ_4 mit seiner sehr schwachen Si—J-Bindung neigte trotz stöchiometrischer Ansätze (1:1) zur Weitersubstitution analog Rk. (3).

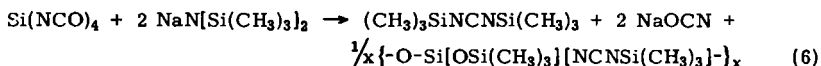
Versuche, über das SiCl_4 eine Totalsubstitution herbeizuführen, erbrachten vorerst nicht ganz befriedigende Ergebnisse. Es waren zwar ungemein stabile Produkte der Zusammensetzung $\text{SiCl}_{0,4}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]\}_{3,6}$ erhältlich; die vollständige Substitution des restlichen Cl gelang infolge der starken Abschirmung durch die Bis-trimethylsilyl-amino-Gruppen und der allgemein zu beobachtenden starken Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit des an Si gebundenen Cl bei gleichzeitiger Partnerschaft von substituierten Aminogruppen nicht mehr. Wir nehmen in den öligen Produkten, in denen Na ohne Einwirkung geschmolzen werden kann, die Gegenwart ungefähr gleicher Mengen an $\text{ClSi}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]\}_3$ und $\text{Si}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]\}_4$ an. Versuche, eine Totalsubstitution durch Einleiten von SiCl_4 in geschmolzenes Natrium-bis-trimethylsilyl-amid (200°) zu erzwingen, führten überraschenderweise zu einem bicyclischen System aus Si-, N- und C-Gliedern. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Umsetzungen von SiH_4 mit Alkali-bis-trimethylsilyl-amiden wurden nicht durchgeführt. Zum Silyl-bis-trimethylsilyl-amin (I) gelangten wir nach (4) bzw. (5) in Ausbeuten von 30—40%.

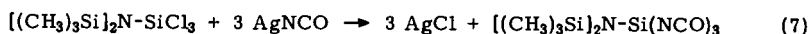


F_3SiBr setzte sich mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ wohl leicht um, doch erfolgten anscheinend sowohl NaBr - als auch NaF -Abspaltung als auch Weitersubstitution, so daß komplizierte Reaktionsgemische entstanden.

Als Pseudohalogenid wurde Silicium-tetra-*N*-cyanat eingesetzt. Die Reaktion mit Natrium-bis-trimethylsilyl-amid verlief jedoch nicht analog (I) mit $\text{X} = \text{NCO}$ zu (Tri-*N*-cyanato-silyl)-bis-trimethylsilyl-amin (VI), sondern in verwickelter Reaktionsfolge¹²⁾ zu Bis-trimethylsilyl-carbodiimid, Natriumcyanat und einem trimethylsilyloxy-we trimethylsilylcarbodiimid-substituierten Polysiloxan:



Die Synthese von VI gelang schließlich glatt über



¹¹⁾ D. KUMMER, Gießen (private Mitteil.).

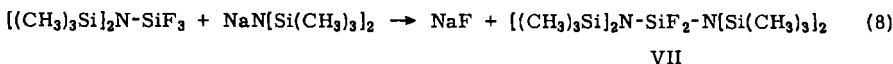
¹²⁾ U. WANNAGAT, J. PUMP und H. BÜRGER, Mh. Chem. 94, 1013 [1964].

Tab. 1. Physikalische Daten der Trihalogensilyl-bis-trimethylsilyl-amine
 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{SiX}_3$

Lfd. Nr.	X	Sdp. °C/Torr	Schmelzpunkt	n_D^{20}	d_4^{20}
I	H	156/734 42.5/12	-63°	1.4348	0.817
II	F	144/738	-9°	1.3876	1.014
III	Cl	231/737 103/13	80-85°	—	—
IV	Br	110/5	85-89°	—	—
V	J	118/6	—	1.5684	2.125
VI	NCO	81/1	-2°	1.4647	1.088

Von den Trihalogensilyl-bis-[trimethylsilyl]-aminen sind die Derivate mit H, F, J und NCO bei Raumtemperatur flüssig, mit Cl und Br dagegen fest (vgl. Tab. 1). Die beiden letzteren zeigen die wachsähnliche Konsistenz und den Schmelzbereich über einige Grade wie die Tris-[trioorganosilyl]-amine⁵⁾. In der Hydrolyseempfindlichkeit ist eine deutliche Tendenz in der Reihenfolge $I \sim II \sim VI < III < IV \ll V$ festzustellen. Während die Derivate mit H, F und NCO (I, II, VI) mit Wasser nur langsam reagieren, wenngleich sie nicht der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden sollten, ist das J-Derivat V ungemein hydrolyseempfindlich. I löst sich in Methanol unter Zersetzung und H₂-Entwicklung, III läßt sich mit Methanol bei Gegenwart von Pyridin in $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSi}(\text{OCH}_3)_3$ überführen⁵⁾. Alle Verbindungen sind thermisch recht stabil, selbst das SiH₃-Derivat I kann bei Abwesenheit von Verunreinigungen unzerlegt bei Normaldruck destilliert werden.

Das SiF₃-Derivat II ist erstaunlich reaktionsträge. Mit NH₃ reagiert es nicht wie andere SiF₃-Derivate unter Addukt-Bildung, sondern zögernd unter langsamer Abscheidung von Niederschlägen der Zusammensetzung NH₃·3 HF und Übergang in die Stufen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{SiF}_2(\text{NH}_2)$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{SiF}(\text{NH}_2)_2$, die wir in reiner Form nicht isoliert haben. Pyridin bleibt ohne Einwirkung. Dibutylamin reagiert allerdings unter Ausfällung eines Niederschlags. Die Umsetzung mit weiterem Natrium-bis-trimethylsilyl-amid führt in glatter und eindeutiger Reaktion nach



zum Trisilazan VII mit Sdp._{0.2} 72-73° und n_D^{20} 1.4511. Über dieses wird im Zusammenhang mit anderen F-haltigen Trisilazanen an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

IR- UND ¹H-NMR-SPEKTREN

Die IR-Spektren der dargestellten Trihalogensilyl-bis-trimethylsilyl-amine (vgl. Tab. 2) wurden mit Ausnahme von IV und V auch im CsBr-Bereich registriert. Sie geben nur einen Teil der zu erwartenden Schwingungen wieder. Die Gesamtmoleküle besitzen kein Symmetrieelement. Die (CH₃)₃Si- und X₃Si-Gruppen gehören höchstens der Symmetrieklasse C_{3v} an. Dennoch lassen sich durch Vergleich untereinander und

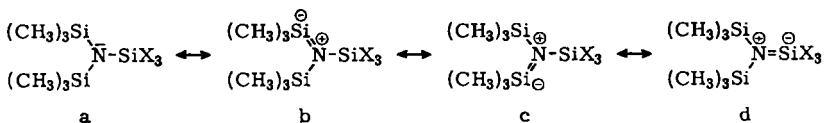
über Literaturangaben^{9,13-16}) einige Gerüst- und Gruppenschwingungen zuordnen. Die Lage der inneren Schwingungen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe ist praktisch substituenten-unabhängig; beobachtet wurden ν_{as} und $\nu_3\text{CH}$ um 2960 bzw. 2900/cm, δ_{as} und $\delta_3\text{CH}$ um 1415 und 1260/cm, ρCH_3 um 850 bzw. 760/cm, $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ und $\nu_3\text{SiC}_3$ um 685 bzw. 620/cm.

Die SiNSi-Gegentaktschwingung gibt Anlaß zu besonders starken IR-Banden. Erwartungsgemäß spaltet die für das Tris-trimethylsilyl-amin $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ bei 916/cm⁹) gefundene Frequenz in den Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSiX}_3$ auf. Die lagekonstante Absorption bei 863–879/cm ordnen wir dabei der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Brücke zu, die frequenzhöhere Absorption, deren Wellenzahl mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten steigt, sprechen wir als $\text{X}_3\text{Si}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gerüstfrequenz an. Im Gang dieser letzteren Frequenzen überlagern sich Massen- und Elektronegativitätseffekte, da die betreffende Frequenz von I bei dem beobachteten gleichmäßigen Anstieg von V bis II unter der von V und nicht zwischen II und III liegen müßte, falls die Elektronegativität allein dafür bestimmend wäre. Man kann aber mit Sicherheit auf eine Verstärkung der $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{SiX}_3$ -Bindung durch elektronegative Substituenten X schließen.

Die SiNSi-Gleichtaktschwingung wurde ihrer geringen Intensität im IR-Spektrum wegen nicht mit Sicherheit aufgefunden. Die X_3Si -Gruppe führt zu einer Reihe von SiX-Valenz- und Deformationsschwingungen und im Falle von VI zu besonders intensiven Banden der NCO-Gruppe. Leicht zuzuordnen sind die SiH-Valenz- und Deformationsschwingungen; ρSiH_3 , zwischen 540 und 728/cm erwartet, fällt in den Bereich von νSiC_3 und läßt sich nicht mit Sicherheit festlegen. In II kommen die Banden bei 966 und 950/cm für $\nu_{\text{as}}\text{SiF}$ in Frage; $\nu_3\text{SiF}$ wird im Bereich von ρCH_3 erwartet. Am wahrscheinlichsten sind hierfür 836 und 820/cm. Schließlich können $\nu_{\text{as}}\text{SiF}$ und $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ miteinander koppeln, so daß aus den bei 1040, 966 bzw. 950/cm gefundenen Absorptionen keine zu weiten Schlüsse auf den Bindungszustand gezogen werden dürfen.

Die NCO-Gleichtaktschwingung bei 1466/1458/cm (Literaturwerte ca. 1450/cm) spricht für das Vorliegen von N-Cyanato-Gruppen in VI. ν_3 und ν_{as} sind erwartungsgemäß aufgespalten. Aus Intensitätsgründen ordnen wir 2337 der A_1 , die intensivere Bande bei 2270/cm der doppelt entarteten NCO-Gegentaktschwingung zu. Bei der Absorption bei 578/cm handelt es sich wahrscheinlich um eine $\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Deformationsschwingung.

Die aus den chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in der Reihenfolge H, F, Cl beobachtete Erniedrigung der Elektronendichte in der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe spricht im Einklang mit den IR-Spektren für ein zunehmendes Gewicht der Grenzstruktur d bei zunehmendem elektronegativer Charakter des X-Atomes:



¹³) A. LEE SMITH, Spectrochim. Acta [London] 16, 87 [1960]; 19, 849 [1963].

¹⁴) F. A. MILLER und G. L. CARLSON, Spectrochim. Acta [London] 17, 977 [1961].

¹⁵) F. A. MILLER und W. K. BAER, Spectrochim. Acta [London] 18, 1311 [1962].

¹⁶) H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. 299, 138 [1959].

Tab. 2. IR-Spektren der Verbindungsklasse $[(CH_3)_3Si]_2N-SiX_3$

Zuordnung	I (X = H)	II (X = F)	III (X = Cl)	IV (X = Br)	V (X = J)	VI (X = NCO)
$\nu_{as}CH_3$	2959 m	2962 m	2960 s	2990 m	2950 st	2957 m
ν_sCH_3	2902 s 2153 sst $\nu_{as}SiH$	2906 s	2900 ss	2912 s	2900 s	2902 s 2337 sst $\nu_{as}NCO$ 2270 sst $\nu_{as}NCO$
	2144 sst ν_sSiH					1466 m ν_sNCO 1458 m ν_sNCO
$\delta_{as}CH_3$	1417 s	1418 s	1414 s	1412 m	1400 m	1417 s
δ_sCH_3	1262 sst	1270 sst	1263 sst	1265 sst	1250 sst	1265 st
$\nu_{as}X_3Si-N(Si)$	999 m 955 sst Sch δSiH_3 932 sst δSiH_3	1040 sst 966 sst $\nu_{as}SiF$ 950 sst	989 sst	979 sst	948 sst	993 sst
$\nu_{as}R_3Si-N(Si)$	865 st	877 sst	863 sst		878 sst	879 sst
ρCH_3	845 sst 762 s	855 sst 820 st	838 st	854 sst	842 sst 790 m	852 st
	714 m ρSiH_3	770 m 836 st νSiF	773 s	741 m	758 m	763 m
$\nu_{as}SiC_3$	685 st	690 m	685 m	698 s	685 m	685 st
ν_sSiC_3	618 m 651 s $\nu_sSiN?$	628 s 493 m 440 m	629 ss 571 m $\nu_{as}SiCl$ 537 m ν_sSiCl	680 s		613 st 578 m $\delta SiNCO$
	362 m	360 m	408 m 385 s 313 s			417 m 349 m
$\delta Si(CH_3)_3$	280 s		280 ss			

Das für I mit 12:2 gefundene Integrationsverhältnis von C-gebundenen zu Si-gebundenen Protonen bestätigt die Formel $H_{18}C_6Si_2NSiH_3$.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten in Trihalogensilyl-bis-trimethylsilyl-aminen $[(CH_3)_3Si]_2N-SiX_3$

Lfd. Nr.	X	Si(CH ₃) ₃		¹ H- ²⁹ Si [Hz]	¹ H- ¹³ C [Hz]	J	
		δ [ppm]	τ [ppm]			¹ H-C- ²⁹ Si [Hz]	¹ H-C-Si-N-Si- ¹⁹ F [Hz]
I *)	H	-0.175	9.825	207	118.5		
		-4.34	5.66				
		(SiH ₃)	(SiH ₃)				
II	F	-0.275	9.725		119.4	6.83	0.75
III	Cl	-0.373 ¹⁷⁾	9.627				

*) Integrationsverhältnis (H an C)/(H an Si) = 12:2 (ber. 18:3).

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für apparative Unterstützung, der KALI-CHEMIE AG für die Überlassung einer Stahlflasche mit SiF₄, den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, für die Bereitstellung des Trimethylchlorsilans, der STUDIENSTIFTUNG DES DEUTSCHEN VOLKES und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium an H. B., Dr. VALK, Aachen, und Privatdozent Dr. SCHMIDBAUR, Marburg, für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangssubstanzen: H_3SiI wurde aus Phenylsilan und $HJ^{18)}$, Lithium-bis-trimethylsilyl-amid aus Phenyllithium und Hexamethyldisilazan³⁾, Natrium-bis-trimethylsilyl-amid aus Natriumamid und Hexamethyldisilazan⁴⁾ dargestellt. SiF_4 stand in einer Stahlflasche, $SiCl_4$ als Handelsprodukt in genügender Reinheit zur Verfügung. $SiBr_4$ und SiI_4 wurden nach bekannten Methoden aus den Elementen dargestellt. Die Lösungsmittel waren nach üblichen Bräuchen getrocknet, und alle Versuche führten wir unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß aus.

Silyl-bis-trimethylsilyl-amin (I) erhielten wir:

a) durch Zutropfen von 59 g (0.37 Mol) H_3SiI in 200 ccm Petroläther (30–40°) zu einer Lösung von 62 g (0.37 Mol) $LiN[Si(CH_3)_3]_2$ in 300 ccm Petroläther, 12stdg. Rühren, Filtrieren, Abdampfen des Lösungsmittels und mehrfache Destillation in einer Ausb. von 28 g (39.5%);

b) durch Zugabe von 9.8 g (0.26 Mol) $LiAlH_4$ zu einer Lösung von 100 g (0.34 Mol) $[(CH_3)_3Si]_2NSiCl_3$ in 300 ccm Äther, 2 1/2stdg. Erhitzen unter Rückfluß, Abziehen des Äthers i. Vak. und Kondensieren des Reaktionsprodukts i. Ölpumpenvak. in einer auf -78° gekühlten Falle. Nach mehrfacher Destillation gingen 20.7 g (32%) *I* als wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit über.

Trifluorsilyl-bis-trimethylsilyl-amin (II): In eine Suspension von 50 g (0.366 Mol) $NaN[Si(CH_3)_3]_2$ in 200 ccm Petroläther wurde bei -78° HF-freies SiF_4 bis zur Sättigung eingeleitet, nach Entfernen des Kühlbades das angefallene Na_2SiF_6 (35 g; ber. 34.5 g) unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und mit Petroläther gewaschen, das Filtrat eingengt und über eine Kolonne fraktioniert. Die Ausb. an *II* betrug 51 g (76%).

Tribromsilyl-bis-trimethylsilyl-amin (IV): 38 g (0.23 Mol) $LiN[Si(CH_3)_3]_2$ und 80 g (0.23 Mol) $SiBr_4$ wurden in 100 ccm Xylol unter Rühren erhitzt. Bei 100° schied sich in stark

¹⁷⁾ C. R. KRÜGER und E. G. ROCHOW, Techn. Rep. ARPA-6, Contract SD-88 [1963].

¹⁸⁾ G. FRITZ und D. KUMMER, Z. anorg. Chem. 304, 322 [1960].

exothermer Reaktion LiBr ab. Nach 3stdg. Rückflußerhitzen, Abfiltrieren des LiBr und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielten wir durch mehrfache Destillation 65 g (66%) farbloses, wachstartig erstarrendes IV.

Trijodsilyl-bis-trimethylsilyl-amin (V): Eine heiße Lösung von 25 g (0.137 Mol) $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in 200 ccm Benzol tropfte zu einer Lösung von 60.4 g (0.113 Mol) SiJ_4 in 250 ccm Benzol und schied momentan NaJ ab. Nach 1stdg. Rückflußerhitzen wurden 22.2 g (ber. 20.6 g) NaJ abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und i. Ölpumpenvak. fraktioniert. Es entstanden 55.2 g (86%) eines farblosen Öles, aus dem sich geringe Mengen SiJ_4 abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde daraufhin dekantiert und mehrmals fraktioniert. V ist ein farbloses, extrem hydrolyseempfindliches Öl, das sich im Licht unter Braunfärbung zersetzt.

Tab. 4. Analysen der Trihalogensilyl-bis-trimethylsilyl-amine

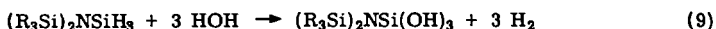
Lfd. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.	C	H	N	Si	Halogen bzw. H	
I	$\text{C}_6\text{H}_{21}\text{NSi}_3$	Ber.	191.5	37.63	11.05	7.32	44.00	H 1.58
		Gef.	191	37.47	11.05	7.25	43.82	H 1.55
II	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NSi}_3$	Ber.	245.5	29.35	7.39	5.71	34.33	—
		Gef.	249	29.36	7.31	5.61	34.12	—
IV	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Br}_3\text{NSi}_3$	Ber.	428.1	16.82	4.25	3.27	19.67	Br 56.00
		Gef.	—	16.83	4.44	3.26	19.80	Br 55.70
V	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{J}_3\text{NSi}_3$	Ber.	569.1	12.65	3.20	2.46	14.82	J 66.90
		Gef.	—	12.70	3.08	2.71	14.99	J 66.30
VI	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{Si}_3$	Ber.	314.5	34.37	5.77	17.82	26.80	—
		Gef.	319	34.37	5.78	18.30	26.62	—

(Tri-N-cyanoato-silyl)-bis-trimethylsilyl-amin (VI): 16 g (0.054 Mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSiCl}_3$ und 30 g (0.2 Mol) $\text{Ag}[\text{OCN}]$ in 50 ccm Xylol wurden 18 Std. auf 140° erhitzt, das AgCl sowie das überschüss. $\text{Ag}[\text{OCN}]$ abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Dabei fiel VI als wenig hydrolyseempfindliches, farbloses Öl in einer Ausb. von 14 g (83%) an.

Analysen und physikalische Messungen

C-, H- und Halogen-Analysen wurden ausgeführt, wie in den vorhergehenden Mitteilungen beschrieben, N nach der KJELDAHL- und nur im Falle von VI nach der DUMAS-Methode bestimmt. Da fluorhaltige Siliciumverbindungen sich nicht quantitativ in SiO_2 überführen lassen, griffen wir zur *Siliciumbestimmung* auf die Ausfällung als K_2SiF_6 zurück^{19,20}. Diese Methode bewährte sich in der Folge auch zur Analyse anderer SiN-Verbindungen; sie ist rasch, einfach und hinreichend genau. Hierzu werden ca. 200 mg der SiN-Verbindung mit Na_2O_2 in der PARR-Bombe aufgeschlossen, die Schmelze in einem Polyäthylenbecher mit 20-proz. KCl-Lösung und verd. Salzsäure gelöst, mit konz. Salzsäure und Salpetersäure angesäuert, mit festem KCl bis zur Sättigung versetzt, auf 0° gekühlt, 20 ccm 40-proz. Fluorwasserstoffsäure zugegeben, der Niederschlag von K_2SiF_6 1 Stde. stehengelassen, durch ein mit festgepreßtem Filterschleim angefülltes Kunststoffröhrchen abgesaugt und mit 20-proz. KCl-Lösung säurefrei gewaschen. Filter und Niederschlag werden in heißem Wasser aufgeschlämmt und mit 0.4*n* NaOH gegen Phenolphthalein titriert.

Die Bestimmung des an Si gebundenen Wasserstoffs erfolgte durch Umsetzung mit KOH/Äthanol/Wasser nach



¹⁹) F. WAGNER, Z. analyt. Chem. 178, 34 [1960].

²⁰) Einzelheiten siehe Diplomarb. E. BOGUSCH, Techn. Hochschule Graz 1963.

und Wägung einer vom entwickelten Wasserstoff verdrängten Wassermenge²¹⁾. Die *Molekulargewichte* wurden ebulliometrisch in Äther bestimmt.

Die *IR-Spektren* von I—III und VI wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektralphotometer 221 im NaCl- und CsBr-Bereich von den kapillar aufgetragenen Substanzen registriert, die IR-Spektren von IV und V mit einem Leitz-IR-Spektrographen aufgenommen, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian A 60 High Resolution Spectrometer ermittelt.

²¹⁾ Einzelheiten siehe Dissertat. K. BEHMEL, Techn. Hochschule Graz 1964.