

Darstellung neuer [Bis(trimethylsilyl)amino]fluorsilane

Uwe Klingebiel und Anton Meller*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Tammannstraße 4

Eingegangen am 4. Juli 1974

Alkyl- und phenylsubstituierte Siliciumfluoride reagieren mit Lithium- bzw. Natrium-bis(trimethylsilyl)amid im Molverhältnis 1:1 zu Verbindungen des Typs $\text{RSiF}_2\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ und $\text{R}_2\text{SiFN}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{C}_6\text{H}_5$) (1–7), deren Spektren kurz diskutiert werden.

Preparation of New [Bis(trimethylsilyl)amino]fluorosilanes

Alkyl- and phenyl-substituted silicon fluorides react with lithium or sodium bis(trimethylsilyl)amide in a molar ratio 1:1 to give compounds like $\text{RSiF}_2\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ and $\text{R}_2\text{SiFN}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{C}_6\text{H}_5$) (1–7). Spectral data of these compounds are reported.

Austauschreaktionen an organosubstituierten Siliciumhalogeniden mit Alkali-bis(trimethylsilyl)amiden sind bisher speziell mit Chloriden untersucht worden^{1–3}). Wie Wannagat und Mitarbb.^{4,5}) zeigten, lassen sich Lithium- und Natrium-bis(trimethylsilyl)amid mit Siliciumtetrafluorid unter Abspaltung der Alkalifluoride zu den entsprechenden Aminofluorsilanen umsetzen.

Ähnliches Reaktionsverhalten beobachteten wir an alkyl-, vinyl- und phenylsubstituierten Siliciumfluoriden, die unter Lithiumfluoridbildung mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid im Molverhältnis 1:1 zu den Verbindungen 1–7 reagierten.

Die dargestellten Alkyl- und Vinylfluorsilane 1, 2, 4–6 sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, die bei Normaldruck unzersetzt destillierbar sind. Die phenylsubstituierten Produkte 3 und 7 sind bei Raumtemperatur farblose Festkörper, die im Ölpumpenvakuum destillierbar bzw. sublimierbar sind. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit tritt bei allen Verbindungen langsam Hydrolyse ein. Die Mischbarkeit von 1, 2, 4–6 mit polaren und unpolaren Solventien ist unbegrenzt, während die Löslichkeit von 3 und 7 von unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4 zu polareren wie CH_2Cl_2 hin zunimmt.

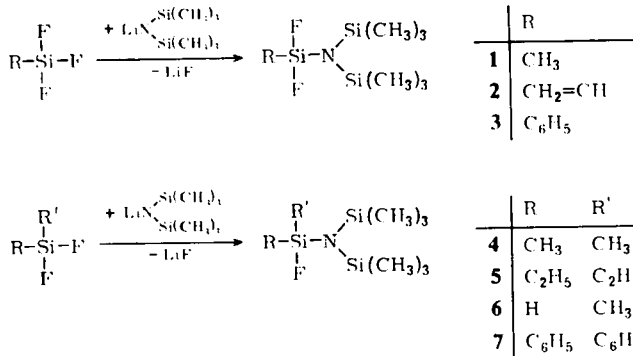
1) U. Wannagat und H. Bürger, Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 309 (1964).

2) U. Wannagat, K. Behmel und H. Bürger, Chem. Ber. 97, 2029 (1964).

3) N. Wiberg, F. Raschig und K. H. Schmid, J. Organomet. Chem. 10, 29 (1967).

4) U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. 76, 497 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 446 (1964).

5) U. Wannagat, H. Bürger und F. Höfler, Monatsh. Chem. 99, 1198 (1968).

Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$ und Kopplungskonstanten J_{HF} der dargestellten Verbindungen^{a)}

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (ppm) ^{b)}	$\delta^{19}\text{F}$ (ppm) ^{c)}	J_{HF} (Hz)
1 CH ₃ SiF ₂ N[Si(CH ₃) ₃] ₂	-0.18 Si(CH ₃) ₃ -0.28 CH ₃	-43.6	0.9 F ₂ SiN[Si(CH ₃) ₃] ₂ 5.0 F ₂ SiCH ₃
2 CH ₂ CHSiF ₂ N[Si(CH ₃) ₃] ₂	-0.24 Si(CH ₃) ₃ -6.11 CH ₂ CH	-37.1	0.9 F ₂ SiN[Si(CH ₃) ₃] ₂ ^{e)}
3 C ₆ H ₅ SiF ₂ N[Si(CH ₃) ₃] ₂	-0.23 Si(CH ₃) ₃ -7.5 C ₆ H ₅	-37.4	0.85 F ₂ SiN[Si(CH ₃) ₃] ₂ ^{e)}
4 (CH ₃) ₂ SiFN[Si(CH ₃) ₃] ₂	-0.20 Si(CH ₃) ₃ -0.27 CH ₃	-31.9	1.0 FSiN[Si(CH ₃) ₃] ₂ 7.7 FSiCH ₃
5 (C ₂ H ₅) ₂ SiFN[Si(CH ₃) ₃] ₂	-0.21 Si(CH ₃) ₃ -0.94/-0.69 C ₂ H ₅	16.7	1.0 FSiN[Si(CH ₃) ₃] ₂
6 CH ₃ SiHFN[Si(CH ₃) ₃] ₂	-4.88 SiH -0.21 Si(CH ₃) ₃ -0.33 SiCH ₃	-21.7	61.5 FSiH ^{d)} 0.7 FSiN[Si(CH ₃) ₃] ₂ 6.5 FSiCH ₃
7 (C ₆ H ₅) ₂ SiFN[Si(CH ₃) ₃] ₂	-0.17 Si(CH ₃) ₃ -7.5 C ₆ H ₅	-28.8	0.95 FSiN[Si(CH ₃) ₃] ₂ ^{e)}

^{a)} Die Verbindungen wurden als 30proz. Lösung in CH₂Cl₂ vermessen.^{b)} TMS interner Standard.^{c)} C₆F₆ interner Standard.^{d)} ³J_{HH} (H₃CSiH) = 2.2 Hz.^{e)} Komplexes Multipllett.

In den IR-Spektren beobachtet man außer den C-H-Valenzschwingungen die intensivsten und charakteristischen Absorptionen im Bereich von 2180–650 cm⁻¹, die den Valenzschwingungen ν_{as} , ν_{s} (Si-H), δ_{s} (Si-CH₃), ν_{as} , ν_{s} (Si-N-Si) und ν_{as} , ν_{s} (Si-F) zuzuordnen sind. Auf Grund ihrer Kontur sollten die Banden um 2180 cm⁻¹ ν_{as} (Si-H), 1280 cm⁻¹ δ_{s} (Si-CH₃), 970 cm⁻¹ ν_{as} (Si-N-Si) und 900 cm⁻¹ ν_{s} (Si-F)⁵⁾ angehören.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta^1\text{H}$ und $\delta^{19}\text{F}$ sowie $^2J_{\text{HF}}$ und $^3J_{\text{HF}}$ sind in der Tabelle aufgeführt.

Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **1** die Methylprotonen als Triplet, in **4** als Dublett. Die Methylprotonen in **6** zeigen dementsprechend ein durch das Proton aufgespaltenes Dublett, während das

^{19}F -NMR-Spektrum von **6** ein Dublett von Quartetts aufweist. Die Kopplung der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe mit den Fluoratomen über fünf Bindungen kann als Raumkopplung betrachtet werden. Im weiteren beobachtet man in den NMR-Spektren der Verbindungen **1**–**7** die zu erwartenden Multiplikette. Die ^{29}Si -Spektren werden später in einer weiteren Arbeit mit einer größeren Verbindungsklasse diskutiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für apparative finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer, Modell 125; Massenspektren: CH 5 Spektrometer der Firma Varian MAT; ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät.

[Bis(trimethylsilyl)amino]fluorsilane **1**, **2**, **4** und **6**: In einem 250-ml-Zweihalskolben (Kolben 1) mit Tropftrichter und aufgesetztem Kühler werden 1.5 mol SbF_3 vorgelegt. Das obere Ende des Kühlers wird mit einem Gaseinleitrohr versehen, das in einen 500-ml-Zweihalskolben (Kolben 2) reicht. Kolben 2, der eine Lösung von 1 mol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 300 ml Petroläther enthält, ist wiederum mit einem Kühler, an den ein CaCl_2 -Trockenturm angeschlossen ist, versehen. Nach Kühlung der beiden Intensivkühler und des Kolbens 2 mittels eines Kryostates auf -70°C werden unter Rühren beider Kolben 1.2 mol der jeweiligen Alkylchlorosilane in Kolben 1 zugetropft. In stark exothermer Reaktion entstehen in Kolben 1 die entsprechenden Alkylfluorsilane, die nach beendeter Zugabe der Chlorosilane durch Erhöhung der Temp. in Kühler 1 und Kolben 1 in Kolben 2 übergetrieben werden. Mit Ende der Gaseinleitung in Kolben 2 wird dieser unter Weiterkühlung des Kühlers 2 auf 40°C erwärmt und 1 h bei dieser Temp. belassen. Anschließend wird der Petroläther i. Wasserstrahlpumpenvak. abgezogen und die entstandenen [Bis(trimethylsilyl)amino]fluorsilane über eine Vigreuxkolonne destilliert.

N,N-Bis(trimethylsilyl)difluormethylsilylamin (**1**): Sdp. 154°C , Ausb. 200 g (83%). — MS (70 eV): $m/e = 241 \text{ M}^+$, 226 ($\text{M} - \text{CH}_3$) $^+$, 222 ($\text{M} - \text{F}$) $^+$, 210 ($\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{H}$) $^+$, 196 ($\text{M} - (\text{CH}_3)_3$) $^+$, 155 $\text{HSiF}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$, 134 $\text{SiFNSi}(\text{CH}_3)_3$, 130 $\text{CH}_3\text{Si}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke. — IR (rein): 2980 m, 2955 s, 2900 m, 1405 m, 1270 s, 1253 s, 980 sb, 930 s, 890 m, 870 m, 850 s, 840 m, 825 sw, 780 s, 760 m, 715 s, 675 s, 640 m, 620 m, 455 m, 420 cm^{-1} m.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{F}_2\text{NSi}_3$ (241.5) Ber. C 34.81 H 8.77 F 15.73 N 5.80

Gef. C 34.81 H 8.77 F 15.72 N 5.81

N,N-Bis(trimethylsilyl)difluorvinylsilylamin (**2**): Sdp. $61^\circ\text{C}/11$ Torr, Ausb. 192 g (76%). — MS (70 eV): $m/e = 253 \text{ M}^+$, 238 ($\text{M} - \text{CH}_3$) $^+$, 234 ($\text{M} - \text{F}$) $^+$, 222 ($\text{M} - \text{H}(\text{CH}_3)_2$) $^+$, 208 ($\text{M} - (\text{CH}_3)_3$) $^+$, 134 $\text{SiFNSi}(\text{CH}_3)_3$, 130 $\text{CH}_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke. — IR (rein): 2980 sw, 2960 s, 2900 m, 1600 m, 1405 s, 1270 sw, 1255 s, 1010 m, 985 sb, 920 sb, 880 sw 870 sw, 850 s, 830 sw, 765 s, 710 s, 680 s, 640 m, 620 m, 550 s, 440 m, 420 cm^{-1} m.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{F}_2\text{NSi}_3$ (253.5) Ber. C 37.90 H 8.35 F 14.99 N 5.52

Gef. C 37.96 H 8.30 F 14.91 N 5.39

N,N-Bis(trimethylsilyl)fluoridimethylsilylamin (**4**): Sdp. $58^\circ\text{C}/12$ Torr, Ausb. 192 g (81%). — MS (70 eV): $m/e = 237 \text{ M}^+$, 222 ($\text{M} - \text{CH}_3$) $^+$, 218 ($\text{M} - \text{F}$) $^+$, 206 ($\text{M} - \text{H}(\text{CH}_3)_2$) $^+$, 192 ($\text{M} - (\text{CH}_3)_3$) $^+$, 151 $\text{FSiHCH}_3\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$, 134 $\text{SiFNSi}(\text{CH}_3)_3$, 130 $\text{CH}_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3$,

sowie weitere Bruchstücke. — IR (rein): 2980 m, 2960 s, 2900 m, 1400 m, 1295 sw, 1260 s, 950 sb, 920 s, 860 sw, 845 s, 820 m, 790 s, 760 m, 675 s, 630 m, 620 sw, 400 cm⁻¹ sw.

C₈H₂₄FNSi₃ (237.5) Ber. C 40.45 H 10.18 F 5.90 N 8.00
Gef. C 40.41 H 10.09 F 5.92 N 8.01

N,N-Bis(trimethylsilyl)fluormethylsilylamin (6): Sdp. 61°C/15 Torr, Ausb. 179 g (80%). — MS (70 eV): $m/e = 223 M^+$, 208 (M - CH₃)⁺, 204 (M - F)⁺, 178 (M - (CH₃)₃)⁺, 151 FSiHCH₃NHSi(CH₃)₃, 134 SiFNSi(CH₃)₃, 130 CH₃SiNSi(CH₃)₃, sowie weitere Bruchstücke. — IR (rein): 2960 s, 2900 m, 2180 s, 1440 sw, 1400 m, 1255 s, 950 sb, 910 m, 890 m, 840sb, 760 s, 680 s, 640 m, 620 m, 400 cm⁻¹ m.

C₇H₂₂FNSi₃ (223.5) Ber. C 37.62 H 9.92 F 8.50 N 6.26
Gef. C 37.65 H 9.70 F 8.50 N 6.16

Bis(trimethylsilyl)amino/fluorsilane 3, 5 und 7: In einem 500-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit angeschlossenem Trockenturm werden unter Rühren zu 1 mol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 300 ml Petroläther 1.1 mol der entsprechenden Diäthyl- bzw. Phenylsilylfluoride getropft. Die Silylfluoride wurden durch Fluorierung der Chloride mit Antimontrifluorid erhalten. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h bis zum Sieden des Petroläthers erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und 5 über eine Vigreuxkolonne destilliert, 3 und 7 werden i. Vak. sublimiert. Die Verbindungen liegen analysenrein vor.

N,N-Bis(trimethylsilyl)difluorphenylsilylamin (3): Schmp. 38°C, Ausb. 254 g (84%). — MS (70 eV): $m/e = 303 M^+$, 288 (M - CH₃)⁺, 284 (M - F)⁺, 272 (M - H(CH₃)₂)⁺, 196 SiF₂N(Si(CH₃)₂)₂, 192 SiFNSi(CH₃)₂Si(CH₃)₃, 134 SiFNSi(CH₃)₃, 130 CH₃SiNSi(CH₃)₃, sowie weitere Bruchstücke. — IR (KBr-Preßling): 3080 m, 2980 m, 2960 s, 2900 m, 1590 m, 1430 s, 1410 sw, 1265 sw, 1255 s, 1130 s, 990 sb, 915 s, 880 m, 845 s, 835 sw, 765 m, 740 s, 700 s, 680 sw, 620 m, 520 s, 500 sw, 475 m, 445 s, 350 cm⁻¹ m.

C₁₂H₂₃F₂NSi₃ (303.6) Ber. C 47.47 H 7.63 F 12.52 N 4.61
Gef. C 47.30 H 7.55 F 12.50 N 4.67

N,N-Bis(trimethylsilyl)diäthylfluorsilylamin (5): Sdp. 96°C/10 Torr, Ausb. 217 g (82%). — MS (70 eV): $m/e = 265 M^+$, 250 (M - CH₃)⁺, 246 (M - F)⁺, 236 (M - C₂H₅)⁺, 220 (M - (CH₃)₃)⁺, 134 SiFNSi(CH₃)₃, 130 CH₃SiNSi(CH₃)₃, sowie weitere Bruchstücke. — IR (rein): 2960 s, 2940 sw, 2880 m, 1460 s, 1410 s, 1295 sw, 1250 s, 1100 sw, 1065 m, 1010 sw, 1000 m, 975 m, 940 sb, 900 sb, 870 sw, 840 s, 820 sw, 765 s, 725 s, 680 s, 620 m, 450 m, 420 cm⁻¹ m.

C₁₀H₂₈FNSi₃ (265.6) Ber. C 45.22 H 10.63 F 7.15 N 5.27
Gef. C 45.31 H 10.70 F 7.06 N 5.28

N,N-Bis(trimethylsilyl)fluordiphenylsilylamin (7): Schmp. 72°C, Ausb. 292 g (81%). — MS (70 eV): $m/e = 361 M^+$, 346 (M - CH₃)⁺, 342 (M - F)⁺, 330 (M - H(CH₃)₂)⁺, 269 (C₆H₅)₂SiNSi(CH₃)₃, 192 C₆H₅SiNSi(CH₃)₃, 134 SiFNSi(CH₃)₃, 130 CH₃SiNSi(CH₃)₃, sowie weitere Bruchstücke. — IR (KBr-Preßling): 3085 s, 3075 m, 3065 m, 3055 sw, 2980 m, 2950 s, 2900 s, 1590 s, 1480 m, 1430 s, 1405 sw, 1305 m, 1260 sw, 1250 s, 1180 m, 1160 sw, 1120 s, 1110 m, 995 sw, 955 sb, 900 sb, 870 m, 840 sw, 820 sw, 765 m, 740 s, 725 s, 700 s, 685 sw, 675 sw, 620 m, 520 m, 500 s, 480 m, 380 m, 360 cm⁻¹ s.

C₁₈H₂₈FNSi₃ (361.7) Ber. C 59.77 H 7.80 F 5.25 N 3.87
Gef. C 59.57 H 7.73 F 5.35 N 3.88