

Über Silicium-Stickstoff-Fluor-Verbindungen, VI<sup>1)</sup>

## Synthese und Cyclisierung neuer Aminofluorsilane

Uwe Klingebiel\* und Anton Meller

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

Eingegangen am 24. November 1975

Alkyl- und phenylsubstituierte Siliciumhalogenide reagieren mit Lithiumsalzen von Alkylsilylaminen und primären Aminen im Molverhältnis 1:1 zu den Aminosilanen  $\text{RSiF}_2\text{NR}'\text{C}(\text{CH}_3)_3$  [ $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] (1–3) und  $\text{RR}'\text{SiHalNHC}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{F}$ ) (4–6). Die cyclischen Verbindungen  $[\text{RR}'\text{SiNC}(\text{CH}_3)_3]_2$  ( $\text{R} = \text{F}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) (7–10) sind durch Umsetzung der (*tert*-Butylamino)halogensilanen 3–6 mit Butyllithium im Molverhältnis 1:1 erhältlich. Das Zwischenprodukt  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SiFNHC}(\text{CH}_3)_3$  (II) konnte neben dem durch Butanabspaltung gebildeten Ring-system 7 isoliert werden. Ferner werden die *tert*-Butyltrihalogensilane  $(\text{CH}_3)_3\text{CSiHal}_3$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{F}$ ) (12 und 13) beschrieben. – Die IR-, Massen- und <sup>1</sup>H- bzw. <sup>19</sup>F-NMR-Spektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

On Silicon Nitrogen Fluorine Compounds, VI<sup>1)</sup>

## Synthesis and Cyclisation of New Aminofluorosilanes

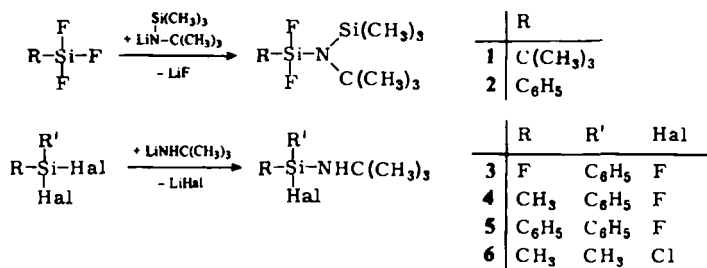
Alkyl- and phenyl-substituted silicon halides react with the lithium salts of alkylsilylamines and primary amines in a molar ratio of 1:1 to yield the aminosilanes  $\text{RSiF}_2\text{NR}'\text{C}(\text{CH}_3)_3$  [ $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] (1–3) and  $\text{RR}'\text{SiHalNHC}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{F}$ ) (4–6). The cyclic compounds  $[\text{RR}'\text{SiNC}(\text{CH}_3)_3]_2$  ( $\text{R} = \text{F}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) (7–10) have been obtained from the reaction of the (*tert*-butylamino)-silicon halides 3–6 with butyllithium in a molar ratio of 1:1. The intermediate  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SiFNHC}(\text{CH}_3)_3$  (II) has been isolated in addition to the ring compound 7, which is formed by elimination of butane. Further the *tert*-butyl-substituted silicon halides  $(\text{CH}_3)_3\text{CSiHal}_3$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{F}$ ) (12, 13) are described. – The i. r., mass, <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F n. m. r. spectra of these compounds are reported.

Während Siliciumtetrafluorid sowie alkyl- und arylsubstituierte Siliciumfluoride mit Aminen bevorzugt eine Reaktion unter Addition eingehen<sup>2,3)</sup>, bilden sich im Molverhältnis 1:1 mit lithiierten Alkyl- und Alkylsilylaminen aufgrund des stabilisierenden Effekts

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: U. Klingebiel, D. Enterling und A. Meller, J. Organomet. Chem. 101, 45 (1975).<sup>2)</sup> L. Tansjö, Acta Chem. Scand. 18, 456 (1964).<sup>3)</sup> M. Allan, B. J. Aylett, J. A. Ellis und C. J. Porritt, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2675.

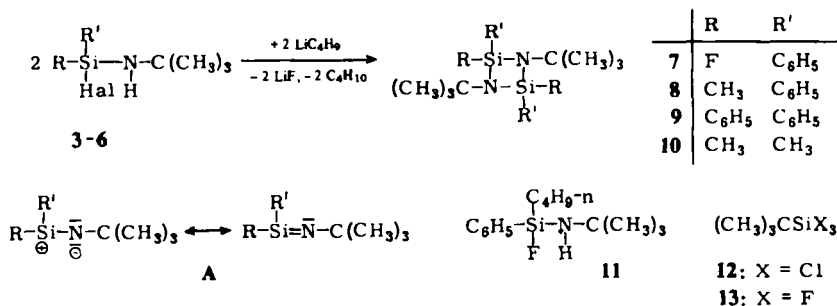
der Trimethylsilylgruppierung relativ beständige Silicium-Fluor-Verbindungen<sup>1,4-8)</sup> (1, 2).

Eine vergleichbar stabilisierende Wirkung ist der *tert*-Butylgruppe zuzusprechen, so daß in der Umsetzung von organosubstituierten Siliciumhalogeniden mit Lithium-*tert*-butylamid in Petroläther im molaren Verhältnis 1 : 1 die Verbindungen 3–6 erhältlich sind.



Die Aminofluorsilane 1, 3–6 sind bei Raumtemperatur flüssig, 2 ist kristallin. Ihre Hydrolyseempfindlichkeit steigt von den Trimethylsilylderivaten 1 und 2 zu den Monoalkylaminoverbindungen 3–6 stark an. Ringschlußreaktionen von Aminen und Siliciumhalogenen mittels Halogenwasserstoffängern wie auch mit Butyllithium unter Lithiumhalogen- und Butanabspaltung wurden schon öfter beschrieben<sup>9-11)</sup>.

Die Monoalkylaminohalogenosilane 3–6 reagieren mit Butyllithium im Molverhältnis 1 : 1, vermutlich in einer intramolekularen (2 + 2)-Cycloaddition, zu den wenig hydrolyseempfindlichen Silicium-Stickstoff-Heterocyclen 7–10. Ähnlich geartete Dimerisierungsreaktionen sind auch an anderen Hauptgruppenelementen, wie z. B. dem Bor<sup>12)</sup>, zu beobachten.



<sup>4)</sup> U. Wannagat und H. Bürger, *Angew. Chem.* **76**, 497 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, (1964).

<sup>5)</sup> U. Wannagat, K. Behmel und H. Bürger, *Chem. Ber.* **97**, 2029 (1964).

<sup>6)</sup> U. Wannagat, H. Bürger und F. Höfler, *Monatsh. Chem.* **99**, 1198 (1968).

<sup>7)</sup> U. Klingebiel und A. Meller, *Chem. Ber.* **108**, 155 (1975).

<sup>8)</sup> U. Klingebiel und A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **88**, 149 (1975).

<sup>9)</sup> U. Wannagat und M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 7 (1964).

<sup>10)</sup> U. Wannagat und D. Labuhn, *Monatsh. Chem.* **104**, 1453 (1973).

<sup>11)</sup> U. Wannagat und V. Paul, *Monatsh. Chem.* **105**, 1240 (1974).

<sup>12)</sup> R. L. Wells und A. L. Collins, *Inorg. Chem.* **7**, 419 (1968).

Der Ablauf der Reaktion über die intermediäre Bildung von A mit dreifach koordiniertem Silicium wird durch das bei der Reaktion von *N*-(Difluorphenylsilyl)-*tert*-butylamin mit Butyllithium entstehende Derivat 11 unterstützt. Zur Zeit wird untersucht, inwieweit durch geeignete Substituenten am Silicium und Stickstoff derartige reaktive Zwischenstufen stabilisierbar sind.

Tab.: Chemische Verschiebungen  $\delta^1\text{H}$ ,  $\delta^{19}\text{F}$  und Kopplungskonstanten  $J_{\text{HF}}$  der dargestellten Verbindungen<sup>a)</sup>

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (ppm) <sup>b)</sup>	$\delta^{19}\text{F}$ (ppm) <sup>c)</sup>	$J_{\text{HF}}$ (Hz)
1 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SiF}_2-\text{N}<\begin{smallmatrix} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{smallmatrix}$	-0.29 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -1.06 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -1.40 NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-36.3	1.4 F <sub>2</sub> SiNSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.4 F <sub>2</sub> SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.8 F <sub>2</sub> SiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
2 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SiF}_2-\text{N}<\begin{smallmatrix} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{smallmatrix}$	-0.27 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -1.44 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -7.5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-39.0	1.0 F <sub>2</sub> SiNSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.7 F <sub>2</sub> SiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>d)</sup> F <sub>2</sub> SiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
3 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SiF}_2-\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$	-1.25 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -1.8 NH -7.5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-26.4	0.5 F <sub>2</sub> SiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3.5 F <sub>2</sub> SiNH <sup>d)</sup> F <sub>2</sub> SiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
4 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SiCH}_3\text{F}-\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$	-0.35 CH <sub>3</sub> -1.18 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -1.6 NH -7.5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-23.3	5.4 FSiCH <sub>3</sub> 0.3 FSiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>d)</sup> FSiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
5 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiF}-\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$	-1.18 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -1.9 NH -7.5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-16.3	0.4 FSiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>d)</sup> FSiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
6 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}-\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$	-0.43 CH <sub>3</sub> -1.23 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
7 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiFNC}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>e)</sup>	-0.99 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -1.04 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -7.7 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-25.1 -34.1	<sup>d)</sup> FSiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
8 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>e)</sup>	-0.87 CH <sub>3</sub> -0.93 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -0.77 CH <sub>3</sub> -0.98 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -7.7 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
9 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiNC}(\text{CH}_3)_3]_2$	-0.85 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -7.7 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
10 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNC}(\text{CH}_3)_3]_2$	-0.28 CH <sub>3</sub> -1.13 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
11 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SiC}_4\text{H}_9\text{F}-\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$	-0.6/-1.5 n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -1.17 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -1.6 NH -7.5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-17.7	0.3 FSiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3.5 FSiCH <sub>2</sub>
12 $(\text{CH}_3)_3\text{CSiCl}_3$	-1.17		
13 $(\text{CH}_3)_3\text{CSiF}_3$	-1.14	-56.2	1.1

<sup>a)</sup> 30proz. Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>b)</sup> TMS interner Standard.

<sup>c)</sup> C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> interner Standard.

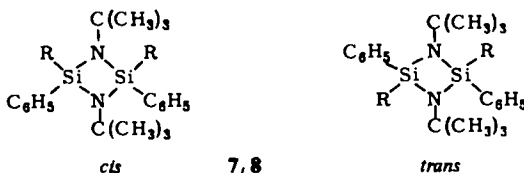
<sup>d)</sup> Komplexes Multipllett.

<sup>e)</sup> *cis/trans*-Isomere.

Zur Darstellung von **1** wurde *tert*-Butyltrifluorsilan (**13**) benötigt, das noch nicht beschrieben war. Wir erhielten es durch Fluorierung von *tert*-Butyltrichlorsilan (**12**)<sup>13)</sup> mit  $\text{SbF}_3$ .

In **3–6** treten die charakteristischen N–H-Valenzschwingungen um  $3400\text{ cm}^{-1}$  auf. Weitere relativ lagekonstant auftretende Absorptionen sollten aufgrund ihrer Intensität wie folgt zuzuordnen sein: Im Bereich von ca.  $2970\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{as}}(\text{C–H})$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{s}}(\text{C–H})$ ,  $1430\text{ cm}^{-1}$   $\delta_{\text{as}}(\text{C–H})$ ,  $1250\text{ cm}^{-1}$   $\delta_{\text{s}}(\text{C–H})$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C–N})$ ,  $850\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{as}}(\text{Si–N})$ . Die NMR-Parameter sind in der Tabelle aufgeführt. In den fluorhaltigen Verbindungen treten die zu erwartenden  $^{19}\text{F}$ -Multipletts auf.

Bei den unsymmetrisch substituierten Ringen **7** und **8** ist das Auftreten von *cis/trans*-Isomeren im Verhältnis 1 : 1 bzw. in **8** von 2 : 3 zu beobachten. Die Isomeren zeigen eine stark unterschiedliche Abschirmung der magnetischen Kerne (Tabelle).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## 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 (Peaks über  $m/e = 100$  mit mehr als 5%, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität);  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät.

*Alkyl- und Aryl(tert-butylamino)halogensilane 1–6*: Zu 0.1 mol der entsprechenden Halogensilane  $\text{RR}'\text{SiHal}_2$  wird unter Rühren 0.1 mol Lithium-*N*-(trimethylsilyl)-*tert*-butylamid (bei **1, 2**) bzw. Lithium-*tert*-butylamid (**3–6**) in ca. 300 ml Diäthyl- oder Petroläther getropft (exotherme Reaktion). Nach beendeter Zugabe der lithiierten Amine wird 2 h unter Rückfluß erhitzt (Kühler mit Trockenturm) und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die Aminohalogen-silane werden dann über eine Vigreuxkolonne destilliert. Sie sind mit organischen Lösungsmitteln gut mischbar.

*N*-(*tert*-Butyldifluorsilyl)-*N*-(trimethylsilyl)-*tert*-butylamin (**1**): Sdp.  $54^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$ , Ausb. 23 g (86%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 267(1)[\text{M}]^+$ ,  $252(95)[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ,  $160(100)[\text{M} - \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{SiF}]^+$ ,  $156(9)$ ,  $154(44)$ ,  $145(7)$ ,  $138(10)$ ,  $118(54)$ ,  $115(17)$ ,  $103(7)$ . – IR (rein):  $2970\text{ s}$ ,  $2950\text{ s}$ ,  $2900\text{ m}$ ,  $2865\text{ m}$ ,  $1475\text{ m}$ ,  $1465\text{ m}$ ,  $1395\text{ m}$ ,  $1370\text{ m}$ ,  $1255\text{ s}$ ,  $1235\text{ m}$ ,  $1220\text{ sw}$ ,  $1185\text{ sw}$ ,  $1185\text{ s}$ ,  $1110\text{ m}$ ,  $1045\text{ s}$ ,  $995\text{ s}$ ,  $975\text{ s}$ ,  $925\text{ m}$ ,  $910\text{ s}$ ,  $880\text{ m}$ ,  $860\text{ s}$ ,  $845\text{ s}$ ,  $815\text{ m}$ ,  $790\text{ sw}$ ,  $765\text{ m}$ ,  $680\text{ m}$ ,  $655\text{ m}$ ,  $615\text{ s}$ ,  $550\text{ sw}$ ,  $500\text{ m}$ ,  $470\text{ m}$ ,  $430\text{ cm}^{-1}\text{ m}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{F}_2\text{NSi}_2$  (267.5) Ber. C 49.39 H 10.17 F 14.20 N 5.24

Gef. C 49.51 H 10.01 F 14.20 N 5.08

<sup>13)</sup> L. J. Tyler, L. H. Sommer und F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2876 (1948).

*N*-(Difluorphenylsilyl)-*N*-(trimethylsilyl)-*tert*-butylamin (2): Sdp. 61°C/0.01 Torr, Schmp. 31°C, Ausb. 25 g (87%). — MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 287(1) [M]^+$ , 272(100)  $[M - CH_3]^+$ , 256(10), 216(65)  $C_6H_5SiF_2NHSi(CH_3)_2$ , 200(25)  $C_6H_5SiF_2NHC(CH_3)_2$ , 196(13), 180(84),  $[M - CH_3, (CH_3)_3SiF]^+$ , 176(10), 143(15), 139(42), 135(45), 114(10), 108(9). — IR (rein): 3100 sw, 3080 m, 3055 sw, 3000 sw, 2970 s, 2910 m, 2880 sw, 1590 m, 1475 m, 1430 m, 1410 sw, 1395 m, 1365 m, 1320 sw, 1255 s, 1230 m, 1220 sw, 1185 s, 1130 s, 1105 sw, 1050 s, 990 sb, 930 s, 915 s, 885 m, 865 s, 845 s, 825 m, 790 m, 765 s, 700 s, 675 m, 640 m, 615 sw, 565 s, 505 s, 485 m, 465 sw, 430 sw, 405  $cm^{-1}$  sw.

$C_{13}H_{23}F_2NSi_2$  (287.5) Ber. C 54.31 H 8.06 F 13.22 N 4.87  
Gef. C 54.41 H 8.20 F 13.40 N 4.96

*N*-(Difluorphenylsilyl)-*tert*-butylamin (3): Sdp. 58°C/0.01 Torr, Ausb. 19 g (88%). — MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 215(1) [M]^+$ , 200(18)  $[M - CH_3]^+$ , 162(100), 143(29)  $[M - CH_3, C(CH_3)_3]^+$ , 136(17), 123(9), 115(10). — IR (rein): 3400 s, 3080 m, 3060 m, 3010 sw, 2980 s, 2940 m, 2910 m, 2880 m, 1595 s, 1470 s, 1435 s, 1400 sw, 1380 s, 1365 m, 1225 s, 1200 m, 1135 s, 1110 sw, 1045 s, 1030 m, 1000 m, 955 m, 890 sb, 860 m, 820 m, 810 s, 745 s, 720 m, 700 s, 620 sw, 550 s, 520 m, 480 s, 470 m, 455 sw, 435 m, 410  $cm^{-1}$  m.

$C_{10}H_{13}F_2NSi$  (215.3) Ber. C 55.78 H 7.02 F 17.65 N 6.51  
Gef. C 55.91 H 6.97 F 17.50 N 6.66

*N*-(Fluormethylphenylsilyl)-*tert*-butylamin (4): Sdp. 68°C/0.01 Torr, Ausb. 19 g (90%). — MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 211(1) [M]^+$ , 196(100)  $[M - CH_3]^+$ , 187(14), 158(31), 139(66)  $[M - CH_3, C(CH_3)_3]^+$ , 126(29), 119(24). — IR (rein): 3390 m, 3075 m, 3050 m, 3010 sw, 2970 s, 2910 m, 2870 m, 1590 m, 1470 m, 1430 m, 1400 sw, 1380 s, 1365 m, 1265 m, 1225 s, 1200 m, 1120 s, 1035 s, 1025 s, 1000 sw, 870 s, 825 s, 790 s, 765 m, 745 sw, 700 s, 665 m, 515 s, 475 s, 430  $cm^{-1}$  s.

$C_{11}H_{18}FNSi$  (211.4) Ber. C 62.51 H 8.58 F 8.99 N 6.63  
Gef. C 62.56 H 8.46 F 8.80 N 6.62

*N*-(Fluordiphenylsilyl)-*tert*-butylamin (5): Sdp. 117°C/0.01 Torr, Ausb. 24 g (88%). — MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 273(1) [M]^+$ , 258(100)  $[M - CH_3]^+$ , 201(65)  $(C_6H_5)_2SiF$ , 180(33), 154(30), 143(9), 139(10), 129(15). — IR (rein): 3390 m, 3080 m, 3060 m, 3010 sw, 2970 s, 2910 m, 2870 sw, 1595 m, 1470 m, 1430 s, 1400 sw, 1380 s, 1365 m, 1225 s, 1195 m, 1125 s, 1040 m, 1025 m, 1000 m, 860 s, 815 s, 745 m, 725 s, 705 s, 675 sw, 545 s, 515 m, 500 m, 420  $cm^{-1}$  sw.

$C_{16}H_{20}FNSi$  (273.4) Ber. C 70.29 H 7.37 F 6.95 N 5.12  
Gef. C 70.39 H 7.39 F 7.00 N 5.18

*N*-(Chlordimethylsilyl)-*tert*-butylamin (6): Sdp. 54°C/20 Torr, Ausb. 14 g (85%). — MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 150(100) [M - CH_3]^+$ , 130(33)  $[M - Cl]^+$ , 113(30). — IR (rein): 3380 m, 2975 s, 2910 m, 2880 m, 1475 m, 1465 m, 1400 m, 1385 s, 1365 m, 1305 sw, 1260 s, 1230 s, 1070 sw, 1035 s, 1030 m, 865 s, 830 s, 790 m, 700 m, 655 m, 500 m, 460  $cm^{-1}$  s.

$C_8H_{16}ClNSi$  (165.7) Ber. C 43.48 H 9.73 Cl 21.39 N 8.45  
Gef. C 43.68 H 9.95 Cl 21.13 N 8.39

*Diazadisilacyclobutane 7–10*: Zu 0.1 mol 3–6 wird 0.1 mol Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) getropft. In exothermer Reaktion werden Lithiumhalogenid und Butan, das in einer Kühlfalle kondensiert, abgespalten. Anschließend wird noch 3 h zum Sieden erhitzt, das Hexan

i. Vak. abgezogen und die entstandenen Verbindungen i. Vak. sublimiert. Aus dem Isomerenmisch von **8** konnte ein Isomeres durch Sublimation rein erhalten werden. Bei der Darstellung von **7** können vorher noch ca. 30% **11** destillativ isoliert werden.

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-difluor-2,4-diphenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (7)*: Schmp. 145 bis 150°C, *cis/trans*-Isomere, Ausb. 12 g (61%). — MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 390 (1) [M]^+$ , 375 (100)  $[M - CH_3]^+$ , 318 (21)  $[M - CH_3, C(CH_3)_3]^+$ , 262 (15), 238 (10), 199 (10), 180 (34)  $C_6H_5SiFNC(CH_3)_2$ . — IR (KBr): 3075 m, 3055 m, 3020 sw, 2970 s, 2930 m, 1595 m, 1465 sw, 1430 s, 1400 m, 1390 sw, 1375 m, 1365 m, 1305 sw, 1240 m, 1220 s, 1120 s, 1105 s, 1050 s, 1000 m, 950 m, 925 s, 910 s, 880 m, 845 m, 820 s, 770 sw, 740 s, 695 s, 670 sw, 640 sw, 625 sw, 525 s, 490 s, 460 s, 380  $cm^{-1}$  sw.

$C_{20}H_{28}F_2N_2Si_2$  (390.6) Ber. C 61.49 H 7.22 F 9.73 N 7.17  
Gef. C 61.18 H 6.97 F 10.10 N 7.40

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-2,4-diphenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (8)*: Schmp. 193°C, Ausb. 17 g (92%). — MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 382 (1) [M]^+$ , 367 (100)  $[M - CH_3]^+$ , 254 (15), 176 (35)  $C_6H_5SiNC(CH_3)_3$ . — IR (KBr): 3075 m, 3050 sw, 3020 sw, 2960 s, 2925 m, 2900 sw, 2860 m, 1590 m, 1460 m, 1430 s, 1385 sw, 1360 s, 1300 sw, 1260 m, 1250 s, 1240 m, 1225 s, 1215 s, 1185 sw, 1110 s, 1090 s, 1040 m, 1000 sw, 920 sw, 880 s, 850 sw, 830 s, 800 m, 780 s, 760 sw, 740 m, 730 s, 715 m, 700 s, 665 sw, 620 sw, 595 m, 565 sw, 510 s, 455 sw, 440 m, 405  $cm^{-1}$  sw.

$C_{22}H_{34}N_2Si_2$  (382.7) Ber. C 69.05 H 8.95 N 7.32 Gef. C 69.27 H 8.87 N 7.28

*1,3-Di-tert-butyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (9)*: Schmp. 283°C, Ausb. 22 g (87%). — MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 506 (1) [M]^+$ , 491 (100)  $[M - CH_3]^+$ , 377 (19),  $[M - CH_3, 2C(CH_3)_3]^+$ , 238 (41)  $(C_6H_5)_2SiNC(CH_3)_2$ . — IR (KBr): 3085 sw, 3070 m, 3020 m, 3010 sw, 3000 sw, 2970 s, 2915 m, 2900 m, 2860 m, 1585 m, 1480 m, 1460 m, 1425 s, 1385 s, 1360 s, 1300 sw, 1260 sw, 1230 s, 1210 s, 1180 m, 1150 sw, 1110 s, 1100 s, 1070 s, 1055 s, 1035 s, 1000 m, 915 sw, 865 sb, 810 s, 740 s, 705 s, 625 s, 615 s, 540 s, 480 s, 470 m, 450 m, 385 sw, 370  $cm^{-1}$  m.

$C_{32}H_{38}N_2Si_2$  (506.8) Ber. C 75.83 H 7.56 N 5.53 Gef. C 75.62 H 7.62 N 5.57

*1,3-Di-tert-butyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (10)*: Schmp. 36°C, Ausb. 9.0 g (70%). — MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 258 (1) [M]^+$ , 243 (100)  $[M - CH_3]^+$ , 130 (12), 114 (19)  $CH_3SiNC(CH_3)_3$ . — IR (rein): 2960 s, 2900 s, 2860 s, 1460 s, 1425 sw, 1400 sw, 1385 m, 1375 sw, 1360 s, 1245 s, 1220 s, 1120 sw, 1095 s, 1035 s, 1020 m, 965 m, 915 m, 885 s, 845 s, 810 m, 780 s, 670 m, 640 s, 575 m, 500 s, 420 sw, 380 sw, 360  $cm^{-1}$  sw.

$C_{12}H_{30}N_2Si_2$  (258.6) Ber. C 55.74 H 11.69 N 10.83 Gef. C 55.70 H 11.47 N 10.78

*N-(Butylfluorphenylsilyl)-tert-butylamin (11)*: Sdp. 62°C/0.01 Torr, Ausb. 28%. — MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 253 (1) [M]^+$ , 238 (100)  $[M - CH_3]^+$ , 181 (10)  $[M - CH_3, C(CH_3)_3]^+$ , 176 (15), 141 (28), 125 (33). — IR (rein): 3390 s, 3090 sw, 3070 m, 3050 m, 3015 sw, 3000 sw, 2960 s, 2930 s, 2870 s, 2860 m, 1590 m, 1465 s, 1430 s, 1395 sw, 1375 s, 1360 s, 1295 m, 1265 sw, 1225 s, 1195 s, 1120 s, 1075 m, 1060 s, 1030 m, 1020 s, 995 m, 960 m, 910 sw, 875 m, 845 s, 810 s, 780 sw, 760 m, 735 s, 695 s, 670 sw, 650 sw, 520 s, 485  $cm^{-1}$  s.

$C_{14}H_{24}FNSi$  (253.4) Ber. C 66.35 H 9.55 F 7.50 N 5.53  
Gef. C 66.33 H 9.57 F 7.40 N 5.52

*tert-Butyltrichlorsilan (12)*: Nach Lit.<sup>13)</sup> dargestellt, bisher noch nicht spektroskopisch charakterisiert: MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 190 (13) [M]^+$ , 175 (13)  $[M - CH_3]^+$ , 155 (6)  $[M - Cl]^+$

133 (100)  $[M - C(CH_3)_3]$ . – IR (KBr): 2970 s, 2950 m, 2900 sw, 2870 m, 1470 s, 1400 m, 1365 s, 1005 m, 940 m, 820 s, 640 s, 590 s,  $460\text{ cm}^{-1}$  m.

$C_4H_9Cl_3Si$  (191.6) Ber. C 25.08 H 4.74 Cl 55.52 Gef. C 25.31 H 5.01 Cl 55.37

*tert*-Butyltrifluorsilan (13): 0.1 mol 12 werden mit 0.15 mol Antimontrifluorid gut vermischt. Unter magnetischem Rühren wird auf ca.  $300^\circ\text{C}$  erhitzt. Das entstehende *tert*-Butyltrifluorsilan wird in eine angeschlossene Kühlfalle kondensiert, indem die Rückflußkühlung kurzzeitig unterbrochen wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die Verbindung über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Sdp.  $28^\circ\text{C}$ , Ausb. 7.0 g (50%); hydrolysiert in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit schnell. – MS bei 70 eV (rel. Int. %):  $m/e = 142$  (10)  $[M]^+$ , 127 (89)  $[M - CH_3]^+$ , 123 (33)  $[M - F]^+$ , 111 (100)  $[M - C_2H_7]^+$ , 105 (33). – IR (rein): 2970 s, 2950 s, 2910 sw, 2870 m, 1475 s, 1465 m, 1400 sw, 1370 m, 1240 sw, 1005 sw, 945 sb, 880 s, 810 m, 740 m, 635 sw, 615 m, 480 sw,  $440\text{ cm}^{-1}$  m.

$C_4H_9F_3Si$  (142.2) Ber. C 33.79 H 6.38 F 40.08 Gef. C 34.04 H 6.40 F 39.90

[505/75]