

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 10 · SEITE 3277 – 3528

Dieses Heft wurde am 4. Oktober 1983 ausgegeben.

Acyclische und cyclische NH – SiF-Systeme – stufenweise Kondensation von (Fluorsilyl)aminen

*Uwe Klingebiel** und *Norbert Vater*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 28. Januar 1983

Ausgehend von Difluorsilanen (R_2SiF_2) und $LiNH_2$ gelingt der schrittweise Aufbau der Cyclodi- und -trisilazane (R_2SiNH)_{2,3} (**3a**, **b**, **4a**, **b**) über entsprechende acyclische Verbindungen ($R = CHMe_2, CMe_3$). In der Reaktion von *tert*-Butyltrifluorsilan mit Lithiumamid werden 3-, 5-, 7-, 9- und 11-gliedrige kettenförmige NHSiF-Verbindungen (**13**, **14**, **20**, **22**, **23**) sowie die cyclischen *cis*- und *trans*-Trisilazane (CMe_3SiFNH)₃ (**16**, **17**) isoliert. Die Reaktion verläuft unter Substitution, Umlithiierung und Kondensation.

Acyclic and Cyclic NH – SiF Systems – Stepwise Condensation of (Fluorosilyl)amines

The stepwise synthesis of the cyclodi- and -trisilazanes (R_2SiNH)_{2,3} (**3a**, **b**, **4a**, **b**) via acyclic compounds is achieved from difluorosilanes (R_2SiF_2) and $LiNH_2$ ($R = CHMe_2, CMe_3$). From the reaction of *tert*-butyltrifluorosilane with $LiNH_2$, 3-, 5-, 7-, 9-, and 11-membered compounds containing NHSiF chains (**13**, **14**, **20**, **22**, **23**) and the cyclic *cis*- and *trans*-trisilazanes (CMe_3SiFNH)₃ have been isolated. The reaction involves substitution, lithium exchange, and condensation.

Der klassische Weg der Silazanbildung, die Ammonolyse der Silicium-Chlor-Bindung, führt bei Verwendung von Dichlorsilanen zu sechs- und achtgliedrigen Silazanringen¹⁻⁴. Über den Reaktionsablauf der Ammonolyse ist bisher wenig bekannt, da keine Zwischenprodukte isoliert werden konnten¹⁻³. Jedoch wird eine fortlaufende Kondensation unter Austritt von HCl und dessen Bindung als Ammoniumchlorid angenommen⁴. In Umsetzungen von Difluorsilanen mit Lithiumamid⁵ gelang uns kürzlich

Chem. Ber. **116**, 3277 – 3282 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983
0009 – 2940/83/1010 – 3277 \$ 02.50/0

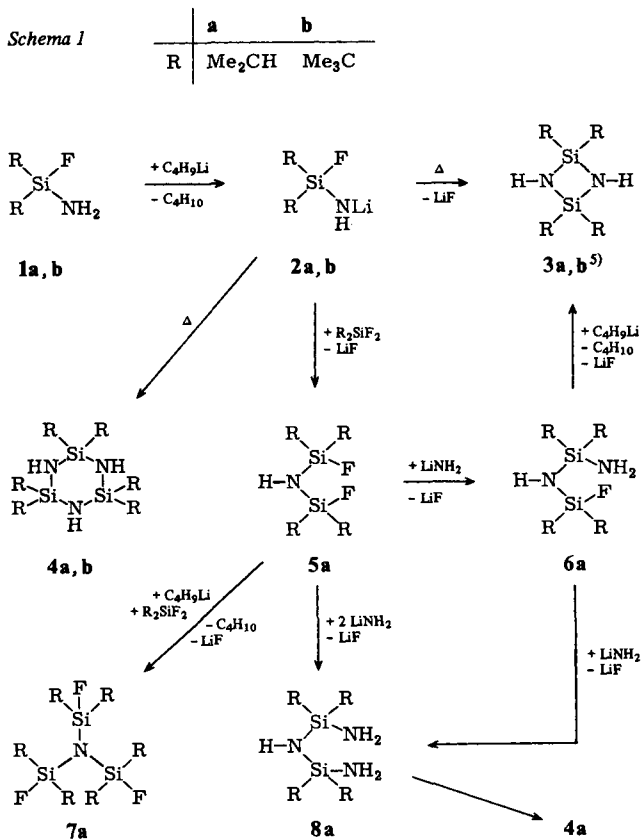
die Darstellung der analogen fluorhaltigen Primärprodukte. Dies veranlaßte uns, den weiteren Reaktionsablauf bis zur Cyclisierung zu untersuchen.

Isopropyl- und *tert*-Butylsilyl-Verbindungen des Typs $R_2SiF-NH_2$ neigen auf Grund der hohen Si-F-Bindungsenergie nicht zur Kondensation, sie sind unzersetzt destillierbar.

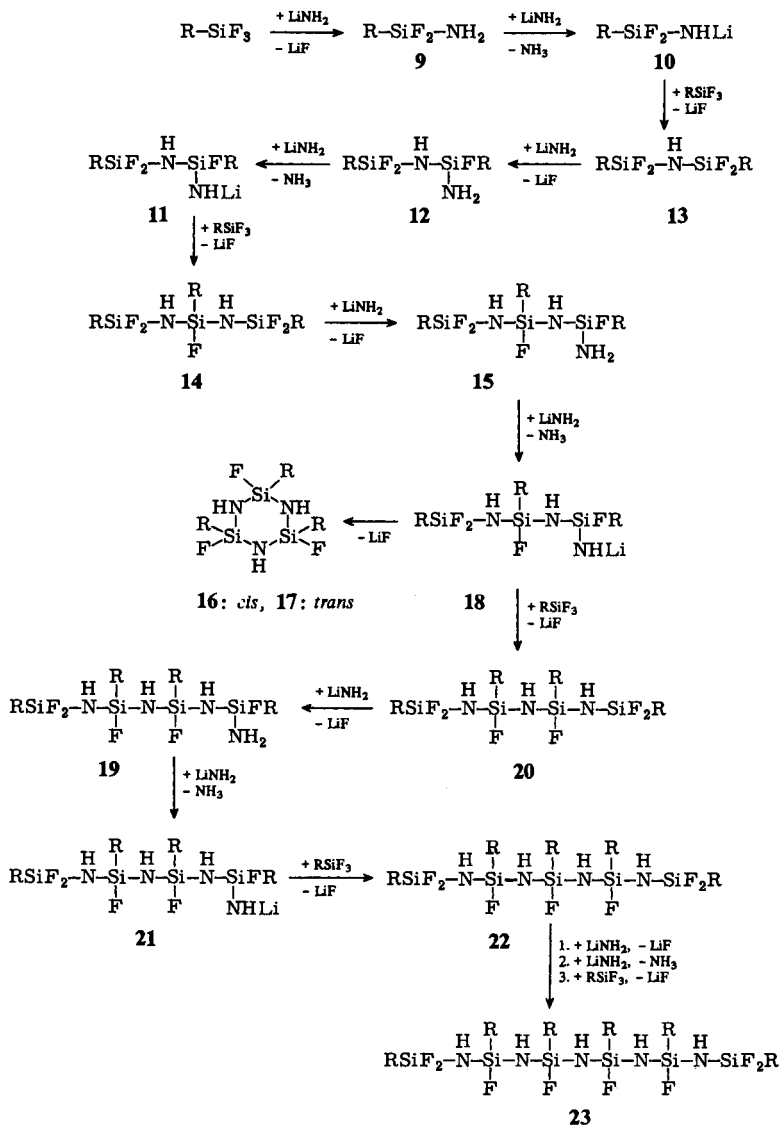
Erst stärkere Basen als Ammoniak, z. B. Lithiumorganyle oder Lithiumamid, führen hier zu weiteren Kondensationen. Sowohl in der Umsetzung von R_2SiF_2 ($R = CHMe_2, CMe_3$) als auch in der von *tert*-Butyltrifluorsilan mit $LiNH_2$ konnte der Reaktionsablauf anhand isolierter Zwischenprodukte studiert werden.

Ergebnisse

$(Me_2HC)_2SiF_2$ und $(Me_3C)_2SiF_2$ reagieren mit $LiNH_2$ zu den unzersetzt destillierbaren Fluorsilylaminen **1a, b**⁵. Diese bilden mit Butyllithium die Lithiumsalze **2a, b**, die bei Abwesenheit von Reaktionspartnern unter LiF-Abspaltung zu vier-⁵ und sechsgliedrigen Ringen **3a, b** bzw. **4a, b** cyclisieren. **4b** ist das sterisch überladene bekannteste Cyclotrisilazan. Es kann aus $(Me_3C)_2Si(NH_2)_2$ nicht unter NH_3 -Kondensation synthetisiert werden⁶. Eine Kristallstrukturuntersuchung von **4b** wird zur Zeit durchgeführt⁷.



Mit $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{SiF}_2$ sind aus **2a** stufenweise die (Fluorsilyl)amine $[(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{SiF}]_2\text{NH}$ (**5a**) und $[(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{SiF}]_3\text{N}$ (**7a**) erhältlich. **5a** kann ebenfalls direkt aus $(\text{Me}_2\text{HC})_2\text{SiF}_2$ und LiNH_2 dargestellt werden und reagiert mit LiNH_2 erneut unter Substitution zu **6a**. Aus **6a** kann **3a** durch Umsetzung mit Butyllithium intramolekular erhalten werden. Die Diaminverbindung **8a** entsteht aus **5a** in der Reaktion mit LiNH_2 im Molverhältnis 1:2 oder aus **6a** mit LiNH_2 im molaren Verhältnis 1:1. **8a** verliert beim Versuch der Reinigung NH_3 , so daß hauptsächlich das Cyclotrisilazan **4a** erhalten wird.

 Schema 2 R = Me₃C


Das Primärprodukt der Reaktion von *tert*-Butyltrifluorsilan mit Lithiumamid, $\text{CMe}_3\text{SiF}_2\text{NH}_2$ (**9**) kann nicht isoliert werden. Die im Reaktionsgemisch anwesende Base LiNH_2 führt hier unter Umlithiierung und Freisetzung von Ammoniak zur Bildung des Lithiumsalzes **10**, das mit CMe_3SiF_3 zu **13** reagiert. **13** reagiert erneut mit LiNH_2 unter Substitution zu **12**. Dieses bildet analog **9** mit LiNH_2 gleich das Lithiumsalz **11**, das mit CMe_3SiF_3 zur fünfgliedrigen SiF-NH -Verbindung **14** reagiert. Die Bildung eines viergliedrigen Ringes aus **11**, ähnlich der von **3a** aus **6a** konnte nicht beobachtet werden. In weitergehenden Reaktionen (Schema 2) entsteht aus **14** und LiNH_2 **15**, daraus mit LiNH_2 **18**, das mit CMe_3SiF_3 **20** sowie über **19** und **21** die neungliedrige (Fluorsilyl)amin-Kette **22** ergibt, d. h. SiF_2 -Verbindungen reagieren mit LiNH_2 unter Substitution und LiF -Abspaltung und SiFNH_2 -Verbindungen unter Lithiierung und Abspaltung von Ammoniak. Als längste acyclische Kette konnte durch Umsetzung von **22** mit LiNH_2 und CMe_3SiF_3 **23** charakterisiert werden. Jedoch gelang wegen der geringen Menge keine vollständige Abtrennung von anhaftendem **22**. Höher kondensierte acyclische oder cyclische Systeme traten unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht auf. Es verblieb kein Destillationsrückstand, auch zeigte eine Kontrolle des Reaktionsgemischs im analytischen GC keine weiteren Produkte.

Die Bildung von **14** aus **10** und **13**; von **20** aus **10** und **14**, **11** und **13**; von **22** aus **10** und **20**, **11** und **14**, **18** und **13** sowie von **23** aus **10** und **22**, **11** und **20**, **18** und **14**, **21** und **13** ist ebenfalls nicht auszuschließen. Nach der destillativen Abtrennung von **13** und **14** sublimierten **16** und **17** aus dem Reaktionskolben. Anschließend destillierten **20**, **22** und **23**. Die Bildung der *cis*- und *trans*-isomeren Sechsringsysteme **16** und **17** ist ausgehend von **18** durch intramolekulare LiF -Abspaltung zu erklären.

Die Hydrolyseempfindlichkeit nimmt mit zunehmender Kettenlänge von **13** über **14**, **20**, **22** und **23** ab. **13**, **14** und **20** sind farblose Flüssigkeiten, **22** und **23** viskose Flüssigkeiten mit der Konsistenz von Polymeren, **16** und **17** bilden farblose wenig hydrolyseempfindliche Kristalle. Die höchsten Ausbeuten wurden in dieser Umsetzung von **14**, **20** und **22** erzielt. Mit gängigen organischen Lösungsmitteln sind **13**, **14**, **20**, **22** und **23** unbegrenzt mischbar. Die isomeren Sechsringe **16** und **17**, deren Kristallstrukturen zur Zeit untersucht werden⁷⁾, konnten durch höhere Löslichkeit der *trans*-Verbindung **17** in unpolaren Lösungsmitteln getrennt werden.

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

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in trockener N_2 -Atmosphäre ausgeführt. – Massenspektren: CH_5 -Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Peaks bis Basispeak = 100% mit mehr als 5%, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität). – ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren (30proz. Lösungen in CH_2Cl_2 , TMS, C_6F_6 int.): Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. – ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren (70proz. in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{F}_6$, TMS, int.): Varian FT 80 Kernresonanzgerät. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer, Modell 125.

Cyclodi- und Cyclotrisilazane 3a, b und 4a, b: 0.10 mol **1a**⁵⁾ bzw. **1b**⁵⁾ in 200 ml *n*-Hexan werden unter Eiskühlung mit 0.10 mol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. Lösung in *n*-Hexan) lithiiert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und ein Teil des Lösungsmittels i. Vak.

abgezogen. Die Cyclosilazane **3a**⁵⁾ und **4a** entstehen in dieser Reaktion im Verhältnis 2:3 und werden destillativ getrennt. **4b** wird neben **3b**⁵⁾ als Minderkomponente erhalten, aufgrund der geringen Löslichkeit in *n*-Hexan abgetrennt und durch Umkristallisieren rein erhalten.

2,2,4,4,6,6-Hexaisopropylcyclotrisilazan (4a): Schmp. 42°C, Sdp. 120°C/0.01 Torr, Ausb. 11 g (43%). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 387 (1) M⁺, 344 (100) [M – C₃H₇]⁺. – IR: 3390 cm⁻¹ ν(NH). – ²⁹Si-NMR: δ = -1.8.

C₁₈H₄₅N₃Si₃ (387.8) Ber. C 55.75 H 11.70 Gef. C 55.72 H 11.70

2,2,4,4,6,6-Hexa-tert-butylcyclotrisilazan (4b): Schmp. 320°C, Ausb. 0.82 g (5.2%). – MS: *m/e* = 456 (1%) [M – CH₃]⁺, 414 (100) [M – C₄H₉]⁺. – IR (Nujol): 3380 cm⁻¹ ν(NH). – ¹H-NMR: δ = 1.17 CMe₃. – ¹³C-NMR: δ = 23.12 CSI, 30.05 C₃CSI. – ²⁹Si-NMR: δ = -1.59.

C₂₄H₅₇N₃Si₃ (472.0) Ber. C 61.07 H 12.17 Gef. C 60.35 H 12.21

Bis(fluordiisopropylsilyl)amin (5a): 0.10 mol (Fluor)diisopropylsilylamin⁵⁾ in 100 ml *n*-Hexan wird bei Raumtemp. mit 0.10 mol *n*-C₄H₉Li (15proz. Lösung in *n*-Hexan) lithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung wird die Lösung mit 0.10 mol (*i*-Pr)₂SiF₂ versetzt und kurz erhitzt. **5a** wird destillativ gereinigt. Sdp. 78°C/1 Torr, Ausb. 20.4 g (72.5%). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 281 (1) M⁺, 238 (100) [M – C₃H₇]⁺. – IR: 3475 cm⁻¹ ν(NH). – ¹⁹F-NMR: δ = 6.5 (³J_{HNSiF} = 5 Hz); – ²⁹Si-NMR: δ = 2.3 (J_{SiF} = 229.1 Hz).

C₁₂H₂₉F₂NSi₂ (281.5) Ber. C 51.19 H 10.38 Gef. C 51.40 H 10.31

Tris(fluordiisopropylsilyl)amin (7a): Darstellung analog **5a** aus **5a**, C₄H₉Li und (Me₂HC)₂SiF₂. Schmp. 52°C, Sdp. 110°C/0.01 Torr, Ausb. 24.6 g (59.5%). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 371 (100) [M – C₃H₇]⁺. – ¹⁹F-NMR: δ = 9.22. – ²⁹Si-NMR: δ = 7.96 (J_{SiF} = 284.7; ³J_{SiF} = 12.5 Hz).

C₁₈H₄₂F₃NSi₃ (413.8) Ber. C 52.25 H 10.23 Gef. C 52.06 H 10.40

(Aminodiisopropylsilyl)(fluordiisopropylsilyl)amin (6a): 0.10 mol **5a** in 100 ml Hexan wird bei Raumtemp. mit 0.10 mol LiNH₂ (Aufschlammung in 200 ml PE) versetzt und nach 1 h destillativ aufgearbeitet. Sdp. 75°C/0.01 Torr, Ausb. 18.3 g (66%). – MS: *m/e* (rel. Int. %): 278 (1) M⁺, 235 (100) [M – C₃H₇]⁺. – IR: 3510, 3410, 3390 cm⁻¹ ν(NH₂, NH). – ¹⁹F-NMR: δ = 8.5. – ²⁹Si-NMR: δ = 1.8 (SiNH₂), 4.8 SiF (J_{SiF} = 293.3 Hz).

C₁₂H₃₁FN₂Si₂ (278.6) Ber. C 51.74 H 21.22 Gef. C 51.64 H 21.05

Bis(aminodiisopropylsilyl)amin (8a): Darstellung analog **6a** aus **6a**; Sdp. 75°C/0.01 Torr, Ausb. 6.3 g (23%). – MS (FI-Messung): 275 M⁺. – IR: 3500, 3420 ν(NH₂). – ²⁹Si-NMR: δ = -1.99. – ¹³C-NMR: δ = 17.79, 17.48 (CH₃), 14.35 SiC.

C₁₂H₃₃N₃Si₂ (275.6) Ber. C 52.30 H 12.07 Gef. C 52.21 H 12.09

Verbindungen 13, 14, 16, 17, 20, 22 und 23: 1.0 mol CMe₃SiF₃ in 500 ml Petrolether (PE) wurde unter Rühren bei Raumtemp. mit 1.0 mol LiNH₂ (Aufschlammung in 500 ml PE) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, der PE abgezogen, und **13** und **14** wurden abdestilliert. Anschließend sublimierten **16** und **17** aus dem Reaktionskolben. **16** und **17** wurden in CH₂Cl₂ gelöst und **16** durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt. **17** kristallisierte nach Entfernen des CH₂Cl₂ aus gesättigter *n*-Hexanlösung. **20** und **22** konnten von verbliebenem **23** wieder destillativ getrennt werden, **23** konnte aufgrund der geringen Ausbeute nicht vollständig von **22** befreit werden. Nach analytischer GC verblieb **23** mit 30% **22** verunreinigt. Die z. T. niedrigen Ausbeuten ergeben sich auf Grund vieler Zwischenfraktionen.

Bis(tert-butylidifluorsilyl)amin (13): Sdp. 65°C/9 Torr, Ausb. 10.8 g (8.3%). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 261 (41) M⁺, 204 (43) [M – C₄H₉]⁺, 162 (100). – IR: 3390 cm⁻¹ ν(NH);

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.14 \text{ CMe}_3$. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 19.5$ ($^3J_{\text{HF}} = 6 \text{ Hz}$). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -34.2$ ($J_{\text{SiF}_2} = 287.5 \text{ Hz}$).

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{F}_4\text{NSi}_2$ (261.4) Ber. C 36.76 H 7.33 Gef. C 36.54 H 7.17

tert-Butylbis[(tert-butylidifluorsilyl)amino]fluorsilan (14): Sdp. $53^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$, Ausb. 22.0 g (17%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 323$ (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. – IR: $3380 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{NH})$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.06 \text{ CMe}_3\text{SiF}$, $1.17 \text{ CMe}_3\text{SiF}_2$. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 19.5, 20.5 \text{ SiF}_A(\text{F}_B)$ ($^2J_{\text{FA(B)}} = ^2J_{\text{F(BA)}} = 44 \text{ Hz}$), 20.2 SiF . – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 16.77 \text{ CSiF}_2$ ($^2J_{\text{CF}} = 19.4 \text{ Hz}$), 18.12 CSiF ($^2J_{\text{CF}} = 21.0 \text{ Hz}$), $25.17 \text{ C}_3\text{CSiF}_2$, $25.5 \text{ C}_3\text{CSiF}$. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -34.6 \text{ SiF}_2$ ($J_{\text{SiF}_2} = 290.5 \text{ Hz}$), – 20.2 SiF ($J_{\text{SiF}} = 283.0 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{F}_5\text{N}_2\text{Si}_3$ (380.6) Ber. C 37.87 H 7.68 Gef. C 37.60 H 8.09

*cis-2,4,6-Tri-tert-butyl-2,4,6-trifluorocyclotrisilazan (16)*⁶⁾: Schmp. 242°C , Ausb. 6.3 g (5.9%). – MS (FI-Messung): 357 M^+ . – IR (Nujol): $3380 \nu(\text{NH})$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.04 \text{ CMe}_3$ ($^4J_{\text{HF}} = 0.9 \text{ Hz}$), 1.29 NH . – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 31.13$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 18.13 \text{ CSiF}$ ($^2J_{\text{CF}} = 25.92 \text{ Hz}$, d), $25.99 \text{ C}_3\text{CSiF}$. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -21.48 \text{ SiF}$ ($J_{\text{SiF}} = 297.1 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{N}_3\text{Si}_3$ (357.6) Ber. C 40.30 H 8.46 Gef. C 40.35 H 8.45

*trans-2,4,6-Tri-tert-butyl-2,4,6-trifluorocyclotrisilazan (17)*⁶⁾: Schmp. 114°C , Ausb. 4.5 g (4.2%). – MS (FI-Messung): 357 M^+ . – IR (Nujol): $3380 \nu(\text{NH})$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.05 \text{ CMe}_3$ ($^4J_{\text{HF}} = 0.9 \text{ Hz}$), $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 27.07$ (t), 28.62 ($^4J_{\text{FF}} = 5 \text{ Hz}$, d). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 17.65 \text{ CSiF}$ ($^2J_{\text{CF}} = 25.86 \text{ Hz}$, d), $17.79, 2$ (CSiF) ($^2J_{\text{CF}} = 25.82$, d), $^4J_{\text{CF}} = 1.13 \text{ Hz}$, d), $25.44 \text{ C}_3\text{CSiF}$, $25.66, 2$ (C_3CSiF). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -20.83 \text{ SiF}$ ($J_{\text{SiF}} = 294.5 \text{ Hz}$), – $21.61, 2 \text{ SiF}$ ($J_{\text{SiF}} = 294.5 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{N}_3\text{Si}_3$ (357.6) Ber. C 40.30 H 8.46 Gef. C 40.28 H 8.40

1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-1,1,3,5,7,7-hexafluortetrasilazan (20): Sdp. $97^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$, Ausb. 6.6 g (53%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 442$ (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. – IR: $3385 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{NH})$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.04 \text{ CMe}_3\text{SiF}_2$ ($J_{\text{HF}} = 0.9 \text{ Hz}$), $1.08 \text{ CMe}_3\text{SiF}$ ($J_{\text{HF}} = 0.9 \text{ Hz}$). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 19.0, 20.5; \text{SiF}_A\text{F}_B$ ($J_{\text{FAFB}} = 43 \text{ Hz}$), 20.1 SiF . – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 16.98 \text{ CSiF}_2$ ($^2J_{\text{CF}_2} = 19.5 \text{ Hz}$), 18.34 CF ($^2J_{\text{CF}} = 21.1 \text{ Hz}$), $25.34 \text{ C}_3\text{CSiF}_2$, $25.78 \text{ C}_3\text{CSiF}$. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -19.92 \text{ SiF}$ ($J_{\text{SiF}} = 281.9 \text{ Hz}$), – 34.55 SiF_2 ($J_{\text{SiF}_2} = 288.2 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{N}_3\text{Si}_4$ (499.8) Ber. C 38.45 H 7.86 Gef. C 38.45 H 7.86

1,3,5,7,9-Penta-tert-butyl-1,1,3,5,7,9,9-heptafluorpentasilazan (22): Sdp. $105^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$, Ausb. 1.0 g (15%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 561$ (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. – IR: $3385 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{NH})$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.1/0.9 \text{ CMe}_3$, 1.5 NH . – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 23.0/17.5$ (überlagerte Multipletts). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 16.64 \text{ CSiF}_2$ ($^2J_{\text{CF}_2} = 19.15 \text{ Hz}$), 17.95 CSiF ($^2J_{\text{CF}} = 21.4 \text{ Hz}$), $18.15, 2$ (CSiF) ($^2J_{\text{CF}} = 21.4 \text{ Hz}$). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -34.68 \text{ SiF}_2$ ($J_{\text{SiF}_2} = 287.4 \text{ Hz}$), – $20.0, 3$ (SiF) ($J_{\text{SiF}} = 274 \text{ Hz}$, überlagerte Multipletts).

$\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{F}_7\text{N}_4\text{Si}_5$ (619.1) Ber. C 38.80 H 7.98 Gef. C 39.32 H 8.43

1,3,5,7,9,11-Hexa-tert-butyl-1,1,3,5,7,9,11,11-octafluorhexasilazan (23): Sdp. $120^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$, Ausb. 2.6 g (2.1%). – MS (FI-Messung): 737 M^+ . – IR: $33.85 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{NH})$.

1) S. D. Brewer und C. P. Haber, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3888 (1948).

2) W. Fink, Angew. Chem. **78**, 803 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 760 (1966).

3) U. Wannagat, Chem.-Ztg. **97**, 105 (1973).

4) U. Wannagat, L. Gerschler und H.-J. Wismar, Monatsh. Chem. **102**, 1834 (1971).

5) U. Klingebiel und N. Vater, Angew. Chem. **94**, 870 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1865. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 857 (1982).

6) L. H. Sommer und L. J. Tyler, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1030 (1954).

7) W. Clegg, in Vorbereitung.