

Received: July 6, 1978

SYNTHESE VON BIS(FLUORSILYL)ANILINEN

U. KLINGEBIEL, J. NEEMANN und A. MELLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,
3400 Göttingen (Bundesrepublik Deutschland)

SUMMARY

Fluorosilanes react with *N*-lithio-2,4,6-trimethyl-aniline with LiF elimination and substitution. Lithium salts are obtained by the reaction of *N*-(fluoro-diorganylsilyl)-2,4,6-trimethylanilines with butyllithium. Further reactions of these lithium salts with fluorosilanes gives bis(fluorosilyl)-anilines. The ^{19}F NMR spectra of the *N*-(fluorosilyl)-*N*-(difluorosilyl)anilines with chiral silicon and bulky substituents show AB systems for the SiF_2 groups. Analyses for C and H, NMR and mass spectra are reported for all compounds.

ZUSAMMENFASSUNG

Fluorsilane reagieren mit lithiiertem 2,4,6-Trimethylanilin unter LiF-Ab-spaltung und Substitution. *N*-(Fluor-diorganylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin-Verbindungen bilden in der Reaktion mit Butyllithium unter Butanabspaltung entsprechende Lithiumsalze. Die erneute Reaktion dieser Lithiumsalze mit Fluorsilanen führt zur Bildung von Bis(fluorsilyl)anilinen. Die ^{19}F -NMR-Spektren der dargestellten *N*-(Fluorsilyl)-*N*-(difluorsilyl)aniline zeigen für die Fluoratome der SiF_2 -Gruppierungen in Verbindungen mit chiralem Silicium und sperrigen Substituenten AB-Systeme. Die C-, H- Elementaranalysen, NMR- und Massenspektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

EINLEITUNG

Fluorsilane reagieren im Gegensatz zu Chlorsilanen mit Aminen, hier dem 2,4,6-Trimethylanilin, bevorzugt unter Adduktbildung [1]. Substitutionsverbindungen sind jedoch in der Reaktion mit lithiiertem 2,4,6-Trimethylanilin unter LiF-Abspaltung leicht zugänglich [2], Gl. (1).



I - III

	R	R'	R''
I	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	2,4,6-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃
II	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	2,4,6-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃
III	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	2,4,6-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃

Die durch die Einführung von mesomer stabilisierenden Substituenten, wie der 2,4,6-Trimethylanilin-Gruppierung in Aminofluorsilanen hervorgerufenen elektronischen Veränderungen des SiF-NH-Gerüsts, ermöglichen in der Reaktion mit Butyllithium die Lithiierung der N-(Fluor-diorganylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin-Verbindungen [3 - 5]. Das Reaktionsverhalten der Lithio-aminofluorsilane gegenüber Halogensilanen ist analog anderen lithiierten Aminen oder Silylaminen [6], so daß auf diesem Weg gezielt auch unterschiedlich fluorsilylsubstituierte Amine [4] bzw. Aniline synthetisiert werden können.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Darstellung der Bis(fluorsilyl)aniline werden Diorganylfluorsilylaniline (I - III) [2, 4] bei Raumtemperatur in Petrolether mit einer 15 %igen Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach beendeter Butanentwicklung wird die Aufschlammung des Lithiumsalzes direkt mit den entsprechenden Fluorsilanen versetzt.

Folgende Verbindungen wurden nach Gl. (2) erstmals hergestellt.

TABELLE

Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$, $\delta^{29}\text{Si}$ und Kopplungskonstanten J_{HF} , J_{FF} und J_{SiF} der dargestellten Verbindungen ^{a)}

Verb. $\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	J_{HF} [Hz]	J_{FF} [Hz]	J_{SiF} [Hz]
I ^{b)}					
0.66 SiCH_2	30.7	- 1.1	5.3		296.6
0.94 CCH_3					
1.83 CH					
2.23 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$					
3.0 NH					
6.83 C_6H_2					
II	12.9				
1.05 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$					
2.12 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$					
2.22 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$					
5.1 NH					
6.68 C_6H_2					
7.3 C_6H_5					
III	10.7		1.0		
1.02 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$					
2.21 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$					
2.29 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2^*(\text{CH}_3)_2$					
2.9 NH					
6.83 C_6H_2					
IV ^{b)}					
0.88 $[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$	27.0 SiF	+ 4.1 SiF			304.0
0.92 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	34.1 SiF ₂	- 36.2 SiF ₂	6.5		284.4
2.27 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$					
6.91 C_6H_2					
V					
1.08 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	9.5 SiF	1.3 SiF	1.1		313.7
2.18 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$	33.5 SiF ₂	- 53.5 SiF ₂			274.5
2.23 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$					
6.78 C_6H_2					
7.28 C_6H_5					

TABELLE (Fortsetzung)

Verb.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	J_{HF} [Hz]	J_{FF} [Hz]	J_{SiF} [Hz]
VI	0.23 SiCH_3	22.6 SiF	- 7.2	6.4		287.5
	2.23 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$	27.7 SiF_2	- 52.7			269.8
	2.33 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$					
	6.95 C_6H_2					
	7.35 C_6H_5					
VII	0.34 SiCH_3	21.9 SiF	7.4 SiF	6.4	0.7 FSiNSiF_2	288.1
	0.80 $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	25.5 SiF_2	- 39.7 SiF_2	1.2		293.0
	2.22 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$					
	2.38 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$					
	6.87 C_6H_2					
	7.5 C_6H_5					
VIII	0.12 SiCH_3	19.1 SiF	6.4 SiF	6.2	0.6 FSiNSiF_2	302.6
	0.94 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	29.0 $\text{SiF}_{\text{A(B)}}$	- 52.1 SiF_2	1.0	42.0	272.1
	2.19 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$	31.2 $\text{SiF}_{\text{B(A)}}$			41.0	
	2.27 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$					
	6.78 C_6H_2					
	7.4 C_6H_5					
IX	- 0.03 SiCH_3	34.9 $\text{SiF}_{\text{A(B)}}$		5.1	43.0	
	0.78 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	38.9 $\text{SiF}_{\text{B(A)}}$		1.0	42.0	
	2.23 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$	11.9 SiF				
	2.42 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$				2.5	
	6.88 C_6H_2					
	7.6 C_6H_5					
X	0.75 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	13.2 SiF		1.0		
	2.23 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$	27.6 $\text{SiF}_{\text{A(B)}}$			42.0	
	2.27 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$	29.6 $\text{SiF}_{\text{B(A)}}$			42.0	
	6.88 C_6H_2					
	7.4 C_6H_5					

TABELLE (Fortsetzung)

Verb.	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	J_{HF} [Hz]	J_{FF} [Hz]	J_{SiF} [Hz]
XI	0.78 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$		12.2 SiF	1.1		
	2.23 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$		33.1 SiF _{A(B)}		44.0	
	2.40 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$		36.9 SiF _{B(A)}	3.0	44.0	
	6.9 C_6H_2					
	7.6 C_6H_5					
XII	0.73 $\text{F}_2\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$		27.5 SiF _{A(B)}	1.0	39.0	
			28.5 SiF _{B(A)}		39.0	
	0.83 $\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$		10.9 SiF	1.0		
	2.21 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$					
	2.43 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$					
	6.88 C_6H_2					
	7.6 C_6H_5					
a)	^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren vermessen als 30 %ige Lösung in CH_2Cl_2 , TMS und C_6F_6 intern; ^{29}Si -NMR-Spektren vermessen als 50 %ige Lösung in C_6F_6 , TMS intern; - ppm Δ höheres Feld gegenüber dem Standard.					
b)	$^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$.					

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer trockenen N_2 -Atmosphäre durchgeführt. - ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. - ^{29}Si -NMR-Spektren: Bruker HX-8-Kernresonanzgerät. - Massenspektren: CH-5 Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Peaks über $m/e = 100$ mit mehr als 5 %, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität).

Darstellung der Diorganylfluorsilyl-2,4,6-trimethylaniline I - III

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 0,2 mol des lithiierten 2,4,6-Trimethylanilins in ca. 150 ml n-Hexan vorgelegt und unter Rühren im Eisbad mit der äquimolaren Menge der Difluorsilane versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 1 h am Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und die entstandenen Verbindungen durch fraktionierte Destillation (I, III) bzw. durch Sublimation (II) gereinigt. III kristallisiert während der Destillation aus.

N-(Di-iso-butylfluorsilyl)-2,4,6-trimethylanilin I. Ausb. 53 g (90 %), Kp. $89^{\circ}\text{C}/0,01$ Torr; Farbe: orange-rot; IR: 3380 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$; MS: 295 (100) $[\text{M}]^{+}$, 239 (35) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^{+}$, 182 (81), 167 (28).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{FNSi}$ (295,5) Ber. C 69,10 H 10,23
Gef. C 68,72 H 10,22

N-(tert.-Butylfluorphenylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin II. Ausb. 55 g (88 %), Schmp. 108°C ; IR: 3370 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$; MS: 315 (84) $[\text{M}]^{+}$, 258 (100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^{+}$, 244 (26), 216 (21), 199 (20), 179 (49), 166 (16), 143 (25).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{FNSi}$ (315,5) Ber. C 72,33 H 8,31
Gef. C 72,13 H 8,15

N-(Di-tert.-butylfluorsilyl)-2,4,6-trimethylanilin III. Ausb. 47 g (80 %), Kp. $109^{\circ}\text{C}/0,01$ Torr, Schmp. 61°C ; IR: 3370 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$; MS: 295 (55) $[\text{M}]^{+}$, 238 (79) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^{+}$, 222 (8), 217 (10), 196 (100), 181 (42), 166 (17).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{FNSi}$ (295,5) Ber. C 69,10 H 10,23
Gef. C 69,05 H 10,17

Darstellung der Bis(fluorsilyl)-2,4,6-trimethylaniline IV - XII

Zu 0,1 mol der monosubstituierten Verbindungen [4] I - III in 50 ml Petrolether wird bei Raumtemperatur (Innenthermometer) unter Rühren die äquimolare Menge Butyllithium (15 %ige Lösung in Hexan) getropft. Während der Zugabe fällt unter Butanabspaltung das Lithiumsalz des N-(Diorganylfluorsilyl)-2,4,6-trimethylanilins als gelb-brauner Feststoff aus. Zur Verhinderung einer Zweisubstitution werden 0,1 mol des einzusetzenden Fluorsilans in 100 ml Petrolether vorgelegt und unter Rühren mit der Aufschlämmung des Lithiumsalzes in PE/Hexan versetzt. Die Reaktion verläuft exotherm. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. VI und X kristallisieren während der Destillation aus.

N-(iso-Butyldifluorsilyl)-N-(di-iso-butyldifluorsilyl)-2,4,6-trimethylanilin IV.
 Ausb. 37 g (90 %), Kp. 85°C/0.01 Torr; Farbe: rot; MS: 417 (56) $[M]^+$, 360 (51)
 $[M-C_4H_9]^+$, 304 (85), 262 (21), 248 (100), 237 (22).
 $C_{21}H_{38}F_3NSi_2$ (417.7) Ber. C 60.39 H 9.17
 Gef. C 60.63 H 9.43

N-(Di-tert.-Butylfluorsilyl)-N-(difluorphenylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin V.
 Ausb. 38 g (90 %), Kp. 138°C/0.01 Torr; Farbe: rot; MS: 437 (3) $[M]^+$, 380 (100)
 $[M-C_4H_9]^+$, 361 (6) $[M-F, C_4H_9]^+$, 337 (92), 302 (7), 260 (24).
 $C_{23}H_{34}F_3NSi_2$ (437.7) Ber. C 63.12 H 7.83
 Gef. C 63.04 H 7.77

N-(Difluorphenylsilyl)-N-(fluormethylphenylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin VI.
 Ausb. 38 g (92 %), Kp. 126°C/0.01 Torr; Schmp. 62°C; Farbe: orange; MS: 415
 (52) $[M]^+$, 336 (100), 321 (19), 256 (40), 241 (13).
 $C_{22}H_{24}F_3NSi_2$ (415.6) Ber. C 63.58 H 5.82
 Gef. C 63.77 H 6.11

N-(tert.-Butyldifluorsilyl)-N-(fluormethylphenylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin
 VII. Ausb. 31 g (80 %), Kp. 110°C/0.01 Torr; Farbe: rot; MS: 395 (61) $[M]^+$, 338
 (24) $[M-C_4H_9]^+$, 318 (100) $[M-C_6H_5]^+$, 261 (29) $[M-C_4H_9, C_6H_5]^+$, 246 (12), 237
 (28), 222 (24), 195 (37).
 $C_{20}H_{28}F_3NSi_2$ (395.6) Ber. C 60.72 H 7.13
 Gef. C 60.79 H 7.21

N-(tert.-Butylfluormethylsilyl)-N-(difluorphenylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin
 VIII. Ausb. 27 g (70 %), Kp. 128°C/0.01 Torr; Farbe: rot; MS: 395 (26) $[M]^+$, 338
 (100) $[M-C_4H_9]^+$, 260 (24), 246 (15).
 $C_{20}H_{28}F_3NSi_2$ (395.6) Ber. C 60.72 H 7.13
 Gef. C 60.51 H 7.08

N-(tert.-Butylfluorphenylsilyl)-N-(difluormethylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin
 IX. Ausb. 16 g (40 %), Kp. 105°C/0.01 Torr; Farbe: rot; MS: 395 (20) $[M]^+$, 338
 (100) $[M-C_4H_9]^+$, 322 (12), 279 (15), 261 (21), 246 (13), 217 (33), 201 (13).
 $C_{20}H_{28}F_3NSi_2$ (395.6) Ber. C 60.72 H 7.13
 Gef. C 60.69 H 7.09

N-(tert.-Butylfluorphenylsilyl)-N-(difluorphenylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin
 X. Ausb. 27 g (60 %), Kp. 133°C/0.01 Torr; Schmp. °C; MS: 457 (29) [M]⁺,
 400 (97) [M-C₄H₉]⁺, 338 (24), 323 (100) [M-C₄H₉, C₆H₅]⁺.
 C₂₅H₃₀F₃NSi₂ (457.7) Ber. C 65.61 H 6.61
 Gef. C 65.74 H 6.73

N-(iso-Butyldifluorsilyl)-N-(tert.-butylfluorphenylsilyl)-2,4,6-trimethyl-
 anilin XI. Ausb. 24 g (55 %), Kp. 100°C/0.01 Torr; Farbe: rot; MS: 437 (31)
 [M]⁺, 380 (74) [M-C₄H₉]⁺, 324 (100) [M-2 C₄H₉]⁺, 303 (11) [M-C₄H₉, C₆H₅]⁺, 246
 (22).
 C₂₃H₃₄F₃NSi₂ (437.7) Ber. C 63.12 H 7.83
 Gef. C 63.05 H 7.71

N-(tert.-Butyldifluorsilyl)-N-(tert.-butylfluorphenylsilyl)-2,4,6-trimethyl-
 anilin XII. Ausb. 18 g (40 %), Kp. 121°C/0.01 Torr; Farbe: rot; MS: 437 (20)
 [M]⁺, 380 (96) [M-C₄H₉]⁺, 337 (100), 260 (37), 246 (17).
 C₂₃H₃₄F₃NSi₂ (437.7) Ber. C 63.12 H 7.83
 Gef. C 63.06 H 8.08

DANK

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

LITERATUR

- 1 U. Wannagat, *Advances of Inorg. Radiochem.* **6** (1964) 225.
- 2 U. Klingebiel, D. Bentmann und A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **144** (1978) 381.
- 3 U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Naturforsch.* **32b** (1977) 537.
- 4 U. Klingebiel, D. Bentmann und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 5 U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 6 D.H. Harris und M. F. Lappert, *Organomet. Chem. Rev.* **2** (1976) 13.
- 7 U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 234.