

ALKOXYLIERUNG VON BIS(TRIMETHYLSILYL)-AMINOFLUOR-SILANEN, SOWIE SILOXANBILDUNG UNTER ÄTHERELIMINIERUNG*

UWE KLINGEBIEL, DIETRICH FISCHER und ANTON MELLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammanstrasse 4 (Deutschland)
 (Eingegangen den 1. August 1974)

Summary

The reaction of bis(trimethylsilyl)aminofluorosilanes, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ or F), with sodium alcoholates or sodium phenylate yields under elimination of NaF alkoxy- and aryloxy-aminofluorosilanes of the composition $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}(\text{R})\text{OR}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$). A disiloxane is formed by thermal elimination of diethyl ether from bis(trimethylsilyl)aminomethyl-fluoroethoxysilane. The IR, mass, ^1H and ^{19}F NMR spectra of the above-mentioned compounds are reported.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-aminofluorsilanen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{F}, \text{CH}_3$) mit Natriumalkoholaten und Natriumphenolat führt unter NaF -Abspaltung zu Alkyl- und Aryloxyaminofluorsilanen der Zusammensetzung: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}(\text{R})-\text{OR}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$). Ein Disiloxan könnte durch die thermische Eliminierung von Diäthyläther aus Bis(trimethylsilyl)-aminomethyl-fluor-äthoxy-silylamin erhalten werden.

Die IR-, Massen-, ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden mitgeteilt.

Einleitung

Die Spaltung der $\text{Si}-\text{Cl}$ -Bindung durch Alkohole und Alkalimetallalkoholate war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [1, 2, 3, 4] während das Reaktionsverhalten der entsprechenden Siliciumfluoride und das der Aminofluorsilane bisher nicht studiert wurde. Versuche, aus Trichloralkoxy-silanen unter Ätherabspaltung Siloxane darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis [5].

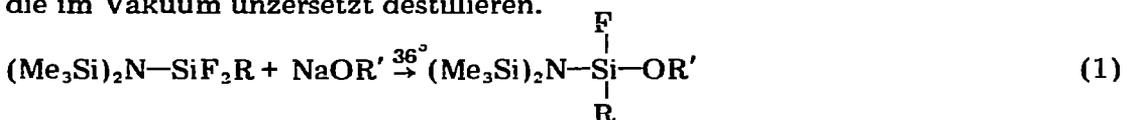
Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten sollte geprüft werden, ob sich die

* 2. Mitteilung über Aminofluorsilane, 1. Mitteilung siehe Ref. 6.

für Siliciumchloride und Hexamethyldisilylaminochlorsilane gefundenen Resultate auf Silicium-Fluor-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2\text{R}$ [6] übertragen lassen.

Ergebnisse und Diskussion

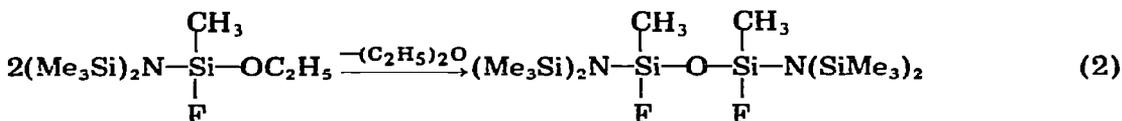
Die Einwirkung von Natriumalkoholaten und Natriumphenolat auf Amino-fluorsilane in siedendem Diäthyläther führt gemäss Gl. 1 zu farblosen Produkten, die im Vakuum unzersetzt destillieren.



$\text{R} = \text{F}, \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$

Bei grösseren Resten R' (ab C_3H_7) verläuft die Reaktion 1 vermutlich auf Grund sterischer Effekte unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen mit etwas geringeren Ausbeuten.

Die dargestellten Alkoxy- und Aryloxyaminofluorsilane sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, die in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit langsam hydrolysiert werden. Mit organischen Lösungsmitteln sind sie unbegrenzt mischbar. Durch starkes Erhitzen der Methyl-Verbindungen am Rückfluss tritt, wie wir am äthoxy-substituiertem Produkt nachweisen konnten, unter Ätherabspaltung Siloxanbildung gemäss Gl. 2 ein.



Das auf diese Weise erhaltene Siloxan entspricht in seinem chemischen Verhalten den alkoxy-substituierten Produkten. Das thermische Verhalten der Difluoralkoxy-Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2\text{OR}$, ist vergleichbar mit den von Goubeau und Behr [5] gefundenen Ergebnissen. Bei starkem Erhitzen neigen diese Produkte zur Disproportionierung nach Gl. 3:

TABELLE 1

AUSBEUTE UND SIEDEPUNKTE DER VERBINDUNGEN $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFCH}_3\text{OR}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2\text{OR}$ UND $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFCH}_3]_2\text{O}$

	Verbindung	Ausbeute (%)	Sdp. (°C/mm Hg)
I	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFCH}_3-\text{OCH}_3$	84	75/14
II	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFCH}_3-\text{OC}_2\text{H}_5$	82	85/11
III	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFCH}_3-\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7$	71	68/1.5
IV	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFCH}_3-\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7$	76	50/0.8
V	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFCH}_3-\text{OC}_6\text{H}_5$	72	72/1
VI	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2-\text{OCH}_3$	83	71/12
VII	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$	76	71/13
VIII	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2-\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7$	72	44/0.8
IX	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2-\text{OC}_6\text{H}_5$	74	72/0.01
X	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFCH}_3-\text{O}-\text{SiFCH}_3(\text{SiMe}_3)_2$	53	91/0.01

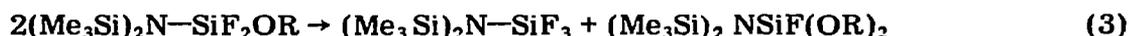


Tabelle 1 zeigt Ausbeuten und Siedepunkte der gewonnenen Verbindungen.

Spektroskopische Untersuchungen

Die charakteristischen und intensivsten Absorptionen ausser den C—H-Valenzschwingungen sind in den IR-Spektren im Bereich von 1500—450 cm^{-1} zu beobachten. Auf Grund ihrer Bandenlage und Intensität sollten die Banden um 1270 cm^{-1} $\delta_s(\text{Si}-\text{CH}_3)$, 1100 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$, 1000 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, 980 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{N}-\text{Si})$ und um 900 cm^{-1} $\nu(\text{Si}-\text{F})$ [7] zuzuordnen sein.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$, sowie $J(\text{HF})$ sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die methyl-substituierten Verbindungen (I-V und X) zeigen infolge einer H—F-Kopplung in den Protonspektren ein Dublett im Bereich von 5.5 Hz, während in den ^{19}F -NMR-Spektren die zu erwartenden Quartetts auftreten. Die H—F-Kopplung der Alkoxygruppierungen über vier Bindungen beträgt etwa 0.1–0.2 Hz, so dass die Kopplung der Bis(trimethylsilyl)amino-gruppe mit den

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{HF})$ DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN ^a

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm) ^b	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm) ^c	$J(\text{HF})$ (Hz)
I	−0.21 (SiMe ₃) −0.21 (CH ₃)	−39.8	1.1 (FSiNSiCH ₃) 5.6 (FSiCH ₃)
II	−3.49 (OCH ₃) −0.21 (SiMe ₃) −0.22 (SiCH ₃) −1.23 (CH ₃) −3.80 (OCH ₂)	−41.5	0.2 (FSiOCH ₃) 1.0 (FSiNSiCH ₃) ^d 5.6 (FSiCH ₃)
III	−0.21 (SiMe ₃) −0.22 (SiCH ₃) −0.93 (CH ₃) −1.61 (CH ₂), −3.68 (OCH ₂)	−41.6	1.0 (FSiNSiCH ₃) ^d 5.6 (FSiCH ₃)
IV	−0.20 (SiMe ₃) −0.22 (SiCH ₃) −1.22 (CH ₃) −4.23 (OCH)	−43.8	1.0 (FSiNSiCH ₃) ^d 5.6 (FSiCH ₃)
V	−0.24 (SiMe ₃) −0.34 (SiCH ₃) −7.08 (OC ₆ H ₅)	−45.2	1.0 (FSiNSiCH ₃) 5.5 (FSiCH ₃)
VI	−0.24 (SiMe ₃) −3.61 (OCH ₃)	−39.6	0.8 (F ₂ SiNSiCH ₃)
VII	−0.23 (SiMe ₃) −1.27 (CH ₃) −3.92 (OCH ₂)	−28.9	0.8 (F ₂ SiNSiCH ₃) ^d
VIII	−0.23 (SiMe ₃) −1.26 (CH ₃) −4.33 (OCH)	−28.8	0.8 (F ₂ SiNSiCH ₃)
IX	−0.28 (SiMe ₃) −7.07 (OC ₆ H ₅)	−29.1	0.9 (F ₂ SiNSiCH ₃)
X	−0.22 (SiMe ₃) −0.30 (CH ₃)	−46.7	1.1 (FSiNSiCH ₃) ^e 5.8 (FSiCH ₃)

^a Die Verbindungen wurden als 30%ige Lösung in CH₂Cl₂ vermessen. ^b Interner Standard TMS. ^c Interner Standard C₆F₆. ^d ³J(HH) ≈ 7 Hz. ^e ²J(HSi) 6.9 Hz.

Fluoratomen über fünf Bindungen als Raumkopplung betrachtet werden kann. [1]. Im Übrigen zeigen die NMR-Spektren dieser Verbindungen die erwarteten Multipletts. Die ^{29}Si -Spektren werden in einer weiteren Arbeit mit einer grösseren Verbindungsklasse diskutiert.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Das Bis(trimethylsilyl)-methyldifluorsilylamin [6] wurde durch die Reaktion von Lithiumhexamethyldisilazan mit Methylsiliciumtrifluorid dargestellt, während Bis(trimethylsilyl)-trifluorsilylamin analog zur Methode von Wannagat und Bürger [8] gewonnen wurde.

Für die Massenspektren stand ein MAT CHS-Gerät, für die ^1H - und ^{19}F -NMR-Messungen ein hochauflösendes Bruker 60 E Kernresonanzgerät zur Verfügung.

Die IR-Spektren wurden von kapillaren Filmen zwischen KBr-Platten mit einem Perkin—Elmer-Gitterspektrometer Modell 125 aufgenommen.

Die analytische Daten und Molekular-Gewichte der Verbindungen I-X sind in Tabelle 3 wiedergegeben, die Massen- und Infrarot-spektren in der Tabelle 4.

Darstellung der Alkyl- und Aryloxyamino fluorsilane (I-IX)

Zu 0.1 Mol der Aminofluorsilane in 200 ml Diäthyläther werden unter Rückflusskühlung und Rühren mittels eines Dosiertrichters im Verlauf 1 Std.

(Fortsetzung s. S. 147)

TABELLE 3

ANALYTISCHE DATEN UND MOLEKULAR GEWICHTE DER VERBINDUNGEN I—X

Verbindung	Brutto Formel	Mol.-Gew.	Analytische Daten Gef. (Ber.) (%)			
			C	H	F	N
I	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{FNOSi}_3$	253.5	37.65 (37.89)	9.61 (9.54)	7.28 (7.49)	5.51 (5.52)
II	$\text{C}_9\text{H}_{26}\text{FNOSi}_3$	267.6	40.55 (40.40)	9.73 (9.79)	7.21 (7.10)	5.34 (5.24)
III	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{FNOSi}_3$	281.6	42.51 (42.65)	9.98 (10.02)	6.60 (6.74)	4.96 (4.97)
IV	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{FNOSi}_3$	281.6	42.87 (42.65)	10.10 (10.02)	6.85 (6.74)	4.98 (4.97)
V	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{FNOSi}_3$	315.6	49.20 (49.47)	8.11 (8.30)	6.04 (6.02)	4.51 (4.44)
VI	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{F}_2\text{NOSi}_3$	257.5	32.78 (32.65)	8.05 (8.22)	14.55 (14.75)	5.41 (5.44)
VII	$\text{C}_8\text{H}_{23}\text{F}_2\text{NOSi}_3$	271.5	35.28 (35.39)	8.61 (8.54)	13.70 (13.89)	5.22 (5.16)
VIII	$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{F}_2\text{NOSi}_3$	285.6	37.79 (37.86)	8.61 (8.83)	13.43 (13.31)	4.83 (4.91)
IX	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{NOSi}_3$	319.6	45.01 (45.10)	7.13 (7.25)	11.69 (11.89)	4.27 (4.38)
X	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{F}_2\text{N}_2\text{OSi}_6$	461.0	36.49 (36.48)	9.15 (9.18)	8.20 (8.24)	5.97 (6.07)

TABELLE 4

MASSEN- UND INFRAROTSPEKTREN DER VERBINDUNGEN I-X

Massenspektrum		Infrarotspektrum
<i>m/e</i>	Zuordnung	(cm^{-1})
Verbindung I		
253	M^+	2980 m, 2960 s, 2900 m, 2840 s, 1450 m, 1405 s, 1300 w,
238	$(M - \text{CH}_3)^+$	1265 s, 1250 s, 1190 s, 1095 s, 1060 (sh), 950 vs, 915 vs, 880 m,
234	$(M - \text{F})^+$	840 s, 825 (sh), 775 s, 765 m, 700 w, 680 s, 640 m, 620 m,
222	$(M - \text{OCH}_3)^+$	460 w, 430 s.
207	$\text{SiFN}(\text{SiMe}_3)_2$	
192	$\text{CH}_3\text{SiFN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)$	
147	$\text{CH}_3\text{SiFN}(\text{Si}_2\text{CH}_3)$	
130	$\text{CH}_3\text{SiNSiMe}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung II		
267	M^+	2980 s, 2960 s, 2900 m, 1440 m, 1405 m, 1390 m, 1290 (sh),
252	$(M - \text{CH}_3)^+$	1265 s, 1250 s, 1165 m, 1105 s, 1080 s, 965 vs, 920 vs, 880 w,
248	$(M - \text{F})^+$	825 (sh), 770 s, 765 (sh), 680 s, 640 m, 620 m, 430 s.
238	$(M - \text{C}_2\text{H}_5)^+$	
222	$(M - \text{OC}_2\text{H}_5)^+$	
207	$\text{SiFN}(\text{SiMe}_3)_2$	
192	$\text{CH}_3\text{SiFN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)$	
147	$\text{CH}_3\text{SiFN}(\text{Si}_2\text{CH}_3)$	
134	$\text{SiFN}(\text{SiMe}_3)$	
130	$\text{CH}_3\text{SiNSiMe}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung III		
281	M^+	2980 (sh), 2960 s, 2900 m, 2880 m, 1455 m, 1400 m,
266	$(M - \text{CH}_3)^+$	1390 w, 1265 s, 1250 s, 1200 w, 1150 m, 1100 (sh), 1090 s,
262	$(M - \text{F})^+$	1020 s, 965 vs, 920 vs, 880 m, 840 s, 825 w, 770 s, 740 w,
224	$\text{HOSiFCH}_3\text{NSi}_2\text{Me}_5$	680 s, 640 m, 620 m, 440 w, 420 m.
208	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OSiFCH}_3\text{NSiMe}_3$	
192	$\text{CH}_3\text{SiFN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)$	
147	$\text{CH}_3\text{SiFN}(\text{Si}_2\text{Me})$	
134	$\text{SiFN}(\text{SiMe}_3)$	
130	$\text{CH}_3\text{SiNSiMe}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung IV		
281	M^+	2980 s, 2960 m, 2900 m, 1450 m, 1400 w, 1380 m, 1370 m,
266	$(M - \text{CH}_3)^+$	1265 s, 1250 s, 1170 s, 1130 (sh), 1120 s, 1040 s, 960 vs, 920 vs
224	$\text{HOSiFCH}_3\text{NSi}_2\text{Me}_5$	885 m, 845 s, 825 w, 770 s, 740 w, 680 s, 640 m, 620 m,
208	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OSiFCH}_3\text{NSiMe}_3$	455 w.
192	$\text{CH}_3\text{SiFN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)$	
134	$\text{SiFN}(\text{SiMe}_3)$	
130	$\text{CH}_3\text{SiNSiMe}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung V		
315	M^+	3060 w, 3040 w, 2980 m, 2960 s, 2900 m, 1600 s, 1490 s,
300	$(M - \text{CH}_3)^+$	1450 w, 1405 m, 1270 s, 1250 s, 1165 m, 1070 m, 1025 m,
296	$(M - \text{F})^+$	1005 w, 970 vs, 940 s, 910 s, 880 w, 845 s, 825 (sh).
284	$(M - \text{HMe}_2)^+$	800 w, 775 m, 755 s, 690 s, 680 (sh), 640 m, 620 m,
212	$\text{CH}_3\text{SiFN}(\text{SiMe}_3)_2$	495 m, 430 m.
207	$\text{SiFN}(\text{SiMe}_3)_2$	
192	$\text{CH}_3\text{SiFN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)$	
134	$\text{SiFN}(\text{SiMe}_3)$	
130	$\text{CH}_3\text{SiNSiMe}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		

(fortgesetzt)

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Massenspektrum		Infrarotspektrum (cm^{-1})
<i>m/e</i>	Zuordnung	
<i>Verbindung VI</i>		
257	M^+	2980 m, 2955 s, 2900 m, 2850 m, 1455 w, 1405 m, 1265 (sh)
242	$(M - \text{CH}_3)^+$	1255 s, 1195 s, 1105 s, 1010 vs, 955 (sh), 930 vs, 900 m,
238	$(M - \text{F})^+$	880 w, 860 w, 840 m, 830 w, 765 s, 745 m, 680 s, 645 w,
226	$(M - \text{OCH}_3)^+$	620 m, 545 w, 510 s, 480 m, 430 s.
212	$(M - \text{Me}_3)^+$	
192	$\text{CH}_3\text{SiFNSi}_2\text{Me}_4$	
147	$\text{CH}_3\text{SiFNSi}_2\text{Me}$	
134	SiFNSiMe_3	
130	$\text{CH}_3\text{SiNSiMe}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung VII</i>		
271	M^+	2980 s, 2960 s, 2900 m, 1440 m, 1405 m, 1395 m, 1265 (sh),
256	$(M - \text{CH}_3)^+$	1255 s, 1170 s, 1110 s, 1085 m, 1010 vs, 970 w, 960 m,
252	$(M - \text{F})^+$	930 vs, 910 w, 890 w, 880 w, 850 vs, 765 s, 740 m, 680 s,
242	$(M - \text{C}_2\text{H}_5)^+$	645 w, 620 m, 515 s, 490 w, 440 s.
240	$(M - \text{HMe}_2)^+$	
226	$(M - \text{OC}_2\text{H}_5)^+$	
192	$\text{CH}_3\text{SiFNSi}_2\text{Me}_4$	
147	$\text{CH}_3\text{SiFNSi}_2\text{Me}$	
134	SiFNSiMe_3	
130	$\text{CH}_3\text{SiNSiMe}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung VIII</i>		
285	M^+	2970 s, 2930 s, 2880 m, 1460 s, 1405 m, 1375 s, 1335 m,
284	$(M - \text{H})^+$	1305 s, 1250 m, 1160 s, 1125 s, 1105 w, 1050 w, 975 w,
270	$(M - \text{CH}_3)^+$	950 s, 920 w, 840 m, 815 s, 680 s, 620 m, 550 w, 485 m,
227	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OSiF}_2\text{NSiMe}_4$	420 w.
226	$\text{SiF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	
212	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OSiF}_2\text{NSiMe}_3$	
134	SiFNSiMe_3	
130	$\text{CH}_3\text{SiNSiMe}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung IX</i>		
319	M^+	3100 w, 3070 w, 3040 w, 2980 m, 2960 s, 2900 m, 1600 s,
304	$(M - \text{CH}_3)^+$	1495 s, 1405 w, 1255 vs, 1165 m, 1070 w, 1020 vs, 970 s,
300	$(M - \text{F})^+$	935 s, 890 s, 870 s, 845 s, 830 s, 755 s, 735 w, 690 s,
226	$(M - \text{OC}_6\text{H}_5)^+$	620 w, 540 m, 510 s, 430 m.
134	SiFNSiMe_3	
130	$\text{CH}_3\text{SiNSiMe}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung X</i>		
461	M^+	2980 (sh), 2960 s, 2900 m, 1440 w, 1405 s, 1270 s, 1255 s,
446	$(M - \text{CH}_3)^+$	1080 vs, 970 vs, 915 vs, 880 m, 845 s, 830 (sh), 785 s.
442	$(M - \text{F})^+$	760 s, 745 (sh), 720 m, 680 s, 645 w, 620 m, 545 w,
430	$(M - \text{HMe}_2)^+$	460 m, 430 s.
416	$(M - \text{Me}_3)^+$	
222	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiFCH}_3$	
207	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiF}$	
203	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiCH}_3$	
192	$\text{CH}_3\text{SiFNSi}_2\text{Me}_4$	
147	$\text{CH}_3\text{SiFNSi}_2\text{CH}_3$	
134	SiFNSiMe_3	
130	$\text{CH}_3\text{SiNSiMe}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		

0.1 Mol NaOR (R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, iso-C₃H₇, C₆H₅) hinzugegeben. In einer exothermen Reaktion entstehen unter Bildung von NaF die Oxyaminofluorsilane. Nach Beendigung der NaOR-zugabe wird die Lösung noch 3-6 Std. zum Sieden erhitzt. Anschliessend wird das ausgefallene Natriumfluorid abgetrennt und die Verbindungen über eine Kolonne im Vakuum destilliert. Die Molmassenbestimmungen erfolgten jeweils massenspektroskopisch.

Bis(trimethylsilyl)amino-methyl-fluor-disiloxan (X)

Wird Verbindung II mehrere Std. am Rückflusskühler erhitzt, so ist die Abspaltung von Diäthyläther trotz relativer Beständigkeit der Alkoxyfluorsilane unter Bildung eines Siloxanes zu beobachten. Da bei den Alkoxydifluorsilanen ein ähnliches thermisches Verhalten nicht festgestellt werden konnte, werden diese Verbindungen zur Zeit in Bombenrohrversuchen oberhalb ihres Siedepunktes untersucht.

Dank

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

Literatur

- 1 U. Wannagat und P. Geymayer, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 1095.
- 2 U. Wannagat und H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 326 (1964) 309.
- 3 H. Bürger und U. Wannagat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319 (1963) 244.
- 4 W.E. Weibrecht und E. Rochow, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 520.
- 5 J. Goubeau und H. Behr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 272 (1953) 1.
- 6 U. Klingebiel und A. Meller, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 7 U. Wannagat, H. Bürger und F. Höfler, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 1198.
- 8 U. Wannagat und H. Bürger, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 497.