

SILICIUM-STICKSTOFF-FLUORVERBINDUNGEN

V*. DARSTELLUNG NEUER SILYLAMINOFLUORSILANE

UWE KLINGEBIEL*, DETLEV ENTERLING und ANTON MELLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4 (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Mai 1975)

Summary

Compounds of the composition $RR'SiFNR''Si(CH_3)_3$ ($R = H, F, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_2H_3, C_6H_5, C(CH_3)_3$; $R = F, CH_3, C_6H_5$; $R'' = CH_3, C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3$) are obtained by the reaction of silicontetrafluoride or organo-substituted siliconfluorides with the lithium salts of alkylsilylamines in a molar ratio of 1/1. The disubstituted compounds $RSiF(NR'Si(CH_3)_3)_2$ ($R = H, F, CH_3, C_2H_3, C_6H_5$; $R' = CH_3, C(CH_3)_3$) result when the reactants are in a 1/2 molar ratio. Likewise the unsymmetrical siliconfluorsilylamines of the formulae $F_2Si(NRSi(CH_3)_3)(NR'Si(CH_3)_3)$ ($R = CH_3, R' = C(CH_3)_3$), as well as the trisubstituted compounds $FSi(NCH_3Si(CH_3)_3)_3$ and $FSi(NCH_3Si(CH_3)_3)_2N(Si(CH_3)_3)_2$ were made. By reacting phenyltrifluorsilane with dialkylamines (1/2) $C_6H_5SiF_2NR_2$ ($R = CH_3, C_2H_5$) was obtained. The IR-, mass-, 1H and ^{19}F NMR spectra of the above-mentioned compounds are reported.

Zusammenfassung

Verbindungen der Zusammensetzung $RR'SiFNR''Si(CH_3)_3$ ($R = H, F, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_2H_3, C_6H_5, C(CH_3)_3$; $R = F, CH_3, C_6H_5$; $R'' = CH_3, C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3$) werden aus der Umsetzung von Siliciumtetrafluorid oder Organofluorsilanen mit Lithiumalkylsilylaminen im Molverhältnis 1/1 erhalten. Die disubstituierten Verbindungen $RSiF(NR'Si(CH_3)_3)_2$ ($R = H, F, CH_3, C_2H_3, C_6H_5$; $R' = CH_3, C(CH_3)_3$) entstehen bei Einsatz der Ausgangsverbindungen im Molverhältnis 1/2. Analog wurden auch unsymmetrische Siliciumfluorsilylamine der Formel $F_2Si(NRSi(CH_3)_3)(NR'Si(CH_3)_3)$, ($R = CH_3, R' = C(CH_3)_3$), sowie die trisubstituierten Verbindungen $FSi(NCH_3Si(CH_3)_3)_3$ und $FSi(NCH_3Si(CH_3)_3)_2N(Si(CH_3)_3)_2$ hergestellt. Phenyltrifluorsilan reagierte mit Dialkylaminen (1/2) zu

* Für IV. Mitteilung siehe Lit. 3.

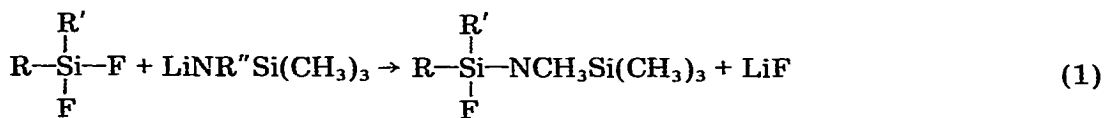
$C_6H_5SiF_2NR_2$ ($R = CH_3, C_2H_5$). Die IR-, Massen-, 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden mitgeteilt.

Einleitung

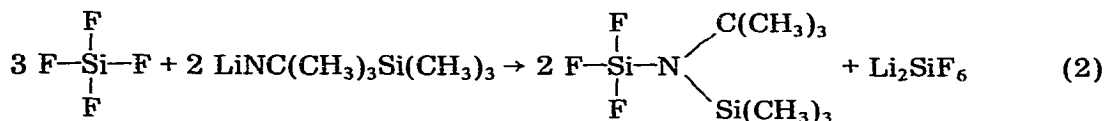
Im Rahmen unserer Untersuchungen der Silicium-Fluor-Aminverbindungen [1-3] beschäftigen wir uns mit Amin- und Silylalkylaminderivaten der Siliciumfluoride. Wie Wannagat und Mitarb. [4,5] zeigen konnten, weisen die silylsubstituierten Fluorsilane keine Tendenz zur Adduktbildung mit Silylaminen auf, während die Alkyl- und Aryltrifluorsilane mit primären Aminen im Molverhältnis 1/2 weiterhin zur Adduktbildung neigen [6]. In Fortsetzung unserer Arbeit gelang erstmals der sukzessive Ersatz der am Silicium gebundenen Fluoratome durch Trimethylsilylalkylamino-Gruppen bis zur Bildung von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $SiF(NR_2Si(CH_3)_3)_3$. Eine tetrasubstituierte Substanz, die dem von Wannagat und Mitarb. [7] gesuchten Tetrakis-(bis(trimethylsilyl)amino)silan vergleichbar wäre, konnte auch über die Reaktion der Silylfluoride mit dem sterisch weniger hindernden Lithium-trimethylsilyl-methylamid nicht isoliert werden.

Ergebnisse und Diskussion

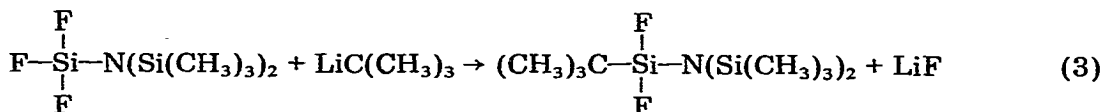
Die Reaktion von Fluorsilanen und Siliciumtetrafluorid mit Lithium-trimethylsilylalkylamiden in Petroläther führt gemäss Gl. 1 und Gl. 2 zu farblosen Produkten, die unzersetzt destillieren. Bei Verwendung der niedrig siedenden Silylfluoride ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Bildung von disubstituierten Verbindungen nicht auszuschliessen.



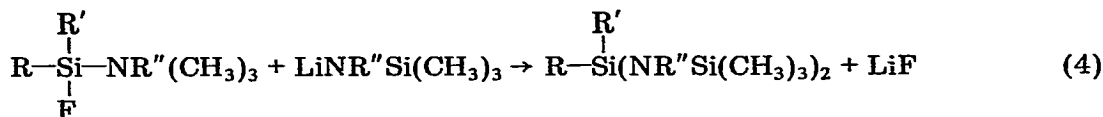
($R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_2H_3, C_6H_5$; $R' = F, CH_3, C_6H_5$)



Zur Darstellung des N,N' -Bis(trimethylsilyl)difluor-*t*-butylsilamins wurde der Weg der Alkylierung des $F_3SiN(Si(CH_3)_3)_2$ [8] besprochen (Gl. 3):



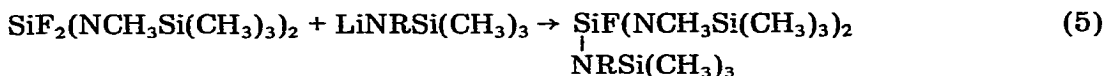
Wirkt auf die unter Gl. 1 und 3 erhaltenen Fluorsilane ein weiteres Mol Lithium-trimethylsilyl-alkylamid ein, so ist nach Gl. 4 der Ersatz eines weiteren Fluoratoms unter LiF -Abspaltung zu beobachten.



(R'' = CH₃, C(CH₃)₃)

Die disubstituierten Verbindungen sind mit Ausnahme von SiF₂(NC(CH₃)₃)₂Si(CH₃)₃ ebenfalls farblose Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destillieren und mit organischen Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar sind. Im Vergleich mit den monosubstituierten Verbindungen nimmt die Hydrolyseempfindlichkeit stark ab.

Mit Lithium-bis(trimethylsilyl)-amid und Lithium-trimethylsilyl-methylamid gelang in der Reaktion mit SiF₂(NCH₃Si(CH₃)₃)₂ die Isolierung zweier trisubstituierter Verbindungen, (Gl. 5) die bei Raumtemperatur farblose Festkörper sind.



(R = CH₃, Si(CH₃)₃)

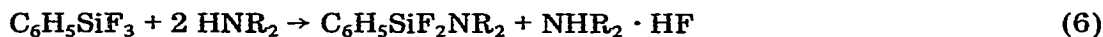
Im Gegensatz zu Monoalkylaminen reagieren die Dialkylamine in Diäthyläther mit Phenyltrifluorsilan relativ glatt unter Bildung der entsprechenden, sehr

TABELLE 1

AUSBEUTEN UND SIEDE- BZW. SCHMELZPUNKTE DER VERBINDUNGEN RR'SiFNR''Si(CH₃)₃, (CH₃)₃CSiF₂N(Si(CH₃)₃)₂, RR'Si(NR''Si(CH₃)₃)₂, SiFNRSi(CH₃)₃(NCH₃Si(CH₃)₃)₂ UND C₆H₅SiF₂NR₂

Verbindung	Ausbeute (%)	Sdp. (°C/Torr)	Fp(°C)
CH ₃ -SiF ₂ -NCH ₃ Si(CH ₃) ₃ (I)	80	93/760	
C ₂ H ₅ -SiF ₂ -NCH ₃ Si(CH ₃) ₃ (II)	95	138/760	
C ₃ H ₇ -SiF ₂ -NCH ₃ Si(CH ₃) ₃ (III)	95	152/760	
C ₂ H ₃ -SiF ₂ -NCH ₃ Si(CH ₃) ₃ (IV)	80	68/78	
C ₆ H ₅ -SiF ₂ -NCH ₃ Si(CH ₃) ₃ (V)	95	80/6	
(CH ₃) ₂ SiF-NCH ₃ Si(CH ₃) ₃ (VI)	90	108/760	
CH ₃ -SiHF-NCH ₃ Si(CH ₃) ₃ (VII)	40	64/100	
C ₆ H ₅ -SiCH ₃ F-NCH ₃ Si(CH ₃) ₃ (VIII)	90	42/0.08	
(C ₆ H ₅) ₂ SiF-NCH ₃ Si(CH ₃) ₃ (IX)	95	86/0.02	
F-SiF ₂ -NC(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃ (X)	80	83/80	
(CH ₃) ₃ C-SiF ₂ N[Si(CH ₃) ₃] ₂ (XI)	95	47/0.01	
SiF ₂ [NCH ₃ Si(CH ₃) ₃] ₂ (XII)	70	57/4	
H-SiF[NCH ₃ Si(CH ₃) ₃] ₂ (XIII)	60	77/15	
CH ₃ -SiF[NCH ₃ Si(CH ₃) ₃] ₂ (XIV)	95	98/14	
C ₂ H ₃ -SiF[NCH ₃ Si(CH ₃) ₃] ₂ (XV)	95	90/8	
C ₆ H ₅ -SiF[NCH ₃ Si(CH ₃) ₃] ₂ (XVI)	90	81/0.01	
CH ₃ -SiH[NCH ₃ Si(CH ₃) ₃] ₂ (XVII)	75	142/100	
SiF ₂ [NC(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃] ₂ (XVIII)	85		52
SiF ₂ NCH ₃ Si(CH ₃) ₃ NC(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃ (XIX)	80	50/0.05	
SiF(NCH ₃ Si(CH ₃) ₃) ₃ (XX)	60		65
SiF[NCH ₃ Si(CH ₃) ₃] ₂ N[Si(CH ₃) ₃] ₂ (XXI)	50		48
C ₆ H ₅ -SiF ₂ -N(CH ₃) ₂ (XXII)	35	45/6	-
C ₆ H ₅ -SiF ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂ (XXIII)	55	89/12	

hydrolyseempfindlichen Aminderivate Gl. 6.



(R = CH₃, C₂H₅)

Tabelle 1 zeigt Ausbeuten und Siede- bzw. Schmelzpunkte der dargestellten Verbindungen.

Spektroskopische Untersuchungen

Die intensivsten und charakteristischsten Absorptionen sind in den IR-Spektren im Bereich von 3100-450 cm⁻¹ zu beobachten. Die relativ lagekonstant auftretenden Absorptionen sollten aufgrund ihrer Intensität wie folgt zuzuordnen sein: Im Bereich von ca. 3080 cm⁻¹ $\nu(\text{C}=\text{C})$, 2960 cm⁻¹ $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$, 2900 cm⁻¹ $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$, 2820 cm⁻¹ $\nu_{\text{as}}(\text{NCH}_3)$, 2180 cm⁻¹ $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{H})$, 1590 cm⁻¹ $\nu(\text{C}=\text{C})$,

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	-0.14 (Si(CH ₃) ₃) -0.30 (CH ₃) -2.54 (NCH ₃)	-32.6	0.6 (F ₂ SiNSi(CH ₃) ₃) 4.9 (F ₂ SiCH ₃) 1.4 (F ₂ SiNCH ₃)
II	-0.14 (Si(CH ₃) ₃) -1.13/-0.73 (C ₂ H ₅) -2.54 (NCH ₃)	-26.5	0.7 (F ₂ SiNSi(CH ₃) ₃) (F ₂ SiC ₂ H ₅) ^d 1.3 (F ₂ SiNCH ₃)
III	-0.15 (Si(CH ₃) ₃) -1.10/-0.76 (C ₃ H ₇) -2.55 (NCH ₃)	-28.6	0.6 (F ₂ SiNSi(CH ₃) ₃) (F ₂ SiC ₃ H ₇) ^d 1.4 (F ₂ SiNCH ₃)
IV	-0.17 (Si(CH ₃) ₃) -2.62 (NCH ₃) -6.08 (CHCH ₂)	-25.8	0.6 (F ₂ SiNSi(CH ₃) ₃) 1.3 (F ₂ SiNCH ₃) (F ₂ SiCHCH ₂) ^d
V	-0.14 (Si(CH ₃) ₃) -2.53 (NCH ₃) -7.5 (C ₆ H ₅)	-26.0	0.7 (F ₂ SiNSi(CH ₃) ₃) 1.3 (F ₂ NCH ₃) (F ₂ SiC ₆ H ₅) ^d
VI	-0.12 (Si(CH ₃) ₃) -0.20 (CH ₃) -2.51 (NCH ₃)	-25.5	0.6 (FSiNSi(CH ₃) ₃) 6.3 (FSiCH ₃) 1.8 (FSiNCH ₃)
VII	-0.08 (Si(CH ₃) ₃) -0.27 (CH ₃) -2.55 (NCH ₃) -4.90 (SiH)	-21.2	0.6 (FSiNSi(CH ₃) ₃) ^e 6.5 (FSiCH ₃) 66.0 (FSiH) 2.0 (FSiNCH ₃)
VIII	-0.08 (Si(CH ₃) ₃) -0.40 (CH ₃) -2.53 (NCH ₃) -7.45 (C ₆ H ₅)	-18.3	0.6 (FSiNSi(CH ₃) ₃) 6.3 (FSiCH ₃) 1.8 (FSiNCH ₃) (FSiC ₆ H ₅) ^d
IX	-0.05 (Si(CH ₃) ₃) -2.53 (NCH ₃) -7.48 (C ₆ H ₅)	-13.4	0.7 (FSiNSi(CH ₃) ₃) 1.8 (FSiNCH ₃) (FSiC ₆ H ₅) ^d

fortgesetzt

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm) ^b	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm) ^c	$J(\text{HF})$ (Hz)
X	-0.30 (Si(CH ₃) ₃) -1.40 (C(CH ₃) ₃)	-27.2	1.1 (F ₃ SiNSi(CH ₃) ₃) 0.8 (F ₃ SiNC(CH ₃) ₃)
XI	-0.26 (Si(CH ₃) ₃) -1.05 (C(CH ₃) ₃)	-33.1	1.0 (F ₂ SiNSi(CH ₃) ₃) 1.1 (F ₂ SiC(CH ₃) ₃)
XII	-0.15 (Si(CH ₃) ₃) -2.54 (NCH ₃)	-26.1	0.7 (F ₂ SiNSi(CH ₃) ₃) 1.2 (F ₂ SiNCH ₃)
XIII	-0.13 (Si(CH ₃) ₃) -2.48 (NCH ₃) -4.44 (SiH)	-25.5	0.5 (FSiNSi(CH ₃) ₃) 1.5 (FSiNCH ₃) 77.0 (FSiH)
XIV	-0.11 (Si(CH ₃) ₃) -0.18 (CH ₃) -2.48 (NCH ₃)	-32.8	0.8 (FSiNSi(CH ₃) ₃) 5.5 (FSiCH ₃) 1.4 (FSiNCH ₃)
XV	-0.12 (Si(CH ₃) ₃) -2.52 (NCH ₃) -6.05 (CHCH ₂)	-27.9	0.8 (FSiNSi(CH ₃) ₃) 1.5 (FSiNCH ₃) (FSiCHCH ₂) ^d
XVI	-0.09 (Si(CH ₃) ₃) -2.52 (NCH ₃) -7.48 (C ₆ H ₅)	-29.1	0.9 (FSiNSi(CH ₃) ₃) 1.6 (FSiNCH ₃) (FSiC ₆ H ₅) ^d
XVII	-0.10 (Si(CH ₃) ₃) -0.17 (CH ₃) -2.51 (NCH ₃) -4.50 (SiH)		<i>e</i>
XVIII	-0.28 (Si(CH ₃) ₃) -1.44 (C(CH ₃) ₃)	-51.9	1.2 (F ₂ SiNSi(CH ₃) ₃) 0.5 (F ₂ SiNC(CH ₃) ₃)
XIX	-0.14 (Si(CH ₃) ₃) -0.27 (Si(CH ₃) ₃) -1.38 (C(CH ₃) ₃) -2.61 (CH ₃)	-42.6	0.9 (F ₂ SiNSi(CH ₃) ₃) 1.1 (F ₂ SiNSi(CH ₃) ₃) 0.7 (F ₂ SiNC(CH ₃) ₃) 1.8 (F ₂ SiNCH ₃)
XX	-0.11 (Si(CH ₃) ₃) -2.48 (NCH ₃)	-40.8	1.0 (FSiNSi(CH ₃) ₃) 1.8 (FSiNCH ₃)
XXI	-0.13 (Si(CH ₃) ₃) -0.21 (N(Si(CH ₃) ₃) ₂) -2.50 (NCH ₃)	-54.3	0.9 (FSiNSi(CH ₃) ₃) 1.0 (FSiN(Si(CH ₃) ₃) ₂) 2.0 (FSiNCH ₃)
XXII	-2.58 (NCH ₃) -7.53 (C ₆ H ₅)	-19.2	1.6 (F ₂ SiN(CH ₃) ₂) (F ₂ SiC ₆ H ₅) ^d
XXIII	-1.07 (CH ₃) -2.95 (NCH ₂) -7.55 (C ₆ H ₅)	-21.0	<i>f</i> 1.6 (F ₂ SiNCH ₂) (F ₂ SiC ₆ H ₅) ^d

^a Die Verbindungen wurden als 30% Lösung in CH₂Cl₂ vermessen. ^b Interner Standard TMS. ^c Interner Standard C₆F₆. ^d Komplexes Multiplett. ^e ³J(H₃CSiH) = 2.2 Hz. ^f ³J(HH) = 6.5 Hz.

1430 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$, 1250 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$, 1065 cm^{-1} $\nu(\text{N-C})$, 960 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si-N})$, 910 cm^{-1} $\nu(\text{Si-F})$, 680 cm^{-1} , 645 cm^{-1} und 620 cm^{-1} $\nu(\text{Si-C})$.

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 C-H- und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppierungen der Verbindungen I-V, XI-XII, XVIII-XIX und XXII-XXIII weisen infolge einer H-F-Kopplung in den Protonenspektren Triplets auf, während in X die Aufspaltung zu Quartetts, sowie in VI-IX, XIII-XVI, XX und XXI zu Dubletts erfolgt. Die Äthyl- und Propylprotonen in II und III treten als komplexe Multipletts auf. Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigen in Bezug auf die Protonenspektren die zu erwartenden Multipletts.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Für die Massenspektren stand ein MAT CH5 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, bzw. XVIII, XX und XXI als KBr-Presslinge mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 125 aufgenommen. Die Molmassenbestimmungen erfolgten massenspektroskopisch.

Die analytischen Daten und Molekulargewichte der Verbindungen I-XXIII sind in Tabelle 3 wiedergegeben, die Massen- und IR-Spektren in der Tabelle 4. Von den Verbindungen XXII und XXIII konnten keine reproduzierbaren Massenspektren aufgenommen werden.

Darstellung der Trimethylsilyl-alkylaminofluorsilane (I, II, IV, VI, VII, X, XII und XIII)

In einem 250 ml Zweihalskolben (Kolben 1) mit Tropfrichter und aufgesetztem Kühler werden 0.3 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 0.1 Mol $\text{LiNRSi}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$) in 300 ml Petroläther enthält, ist wiederum mit einem Kühler an den eine Kühlfalle angeschlossen ist, versehen. Nach Kühlung der beiden Intensivkühler und des Kolbens 2 mittels eines Kryostaten auf -70°C werden unter Rührung in beiden Kolben 0.2 Mol der jeweiligen Siliciumchloride in Kolben 1 zugetropft. In stark exothermer Reaktion entstehen in Kolben 1 die entsprechenden Siliciumfluoride, die nach beendeter Zugabe der Siliciumchloride durch Erhöhung der Temperatur in Kühler 1 in Kolben 2 übergetrieben werden. Mit Ende der Gaseinleitung in Kolben 2 wird unter Weiterkühlung des Kühlers 2 auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschliessend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und die entstandenen Trimethylsilyl-methylaminofluorsilane über eine 20 cm Vigreuxkolonne destilliert.

Trimethylsilyl-methylaminofluorsilane (III, V, VIII, IX), Bis(trimethylsilyl-alkylamino)fluorsilane (XIV-XVI, XVIII, XIX), Bis(trimethylsilyl-methylamino)methylsilan (XVII) und Tris(trimethylsilyl-methylaminofluorsilan (XX)

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Tropfrichter und Rückflusskühler

TABELLE 3

ANALYTISCHE DATEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER VERBINDUNGEN I-XXIII

Verbin- dung	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Analyt. Daten gef. (ber.) (%)			
			C	H	F	N
I	C ₅ H ₁₅ F ₂ NSi ₂	183.3	32.94 (32.75)	8.06 (8.25)	20.60 (20.72)	7.74 (7.64)
II	C ₆ H ₁₇ F ₂ NSi ₂	197.4	36.55 (36.51)	8.60 (8.68)	19.10 (19.25)	7.23 (7.10)
III	C ₇ H ₁₉ F ₂ NSi ₂	211.4	40.01 (39.77)	9.17 (9.06)	17.70 (17.93)	6.63 (6.63)
IV	C ₆ H ₁₅ F ₂ NSi ₂	195.4	36.79 (36.89)	7.60 (7.74)	19.30 (19.45)	7.33 (7.17)
V	C ₁₀ H ₁₇ F ₂ NSi ₂	245.5	48.88 (48.94)	6.99 (6.98)	15.20 (15.48)	5.68 (5.70)
VI	C ₆ H ₁₈ FNSi ₂	179.4	40.33 (40.17)	10.32 (10.11)	10.40 (10.59)	7.99 (7.81)
VII	C ₅ H ₁₆ FNSi ₂	165.4	36.43 (36.32)	9.61 (9.75)	11.20 (11.49)	8.32 (8.47)
VIII	C ₁₁ H ₂₀ FNSi ₂	241.5	54.79 (54.72)	8.18 (8.35)	8.00 (7.87)	5.71 (5.80)
IX	C ₁₆ H ₂₂ FNSi ₂	303.5	63.50 (63.31)	7.41 (7.31)	6.50 (6.26)	4.69 (4.62)
X	C ₇ H ₁₈ F ₃ NSi ₂	229.4	36.84 (36.65)	7.95 (7.91)	24.70 (24.85)	6.15 (6.11)
XI	C ₁₀ H ₂₇ F ₂ NSi ₃	283.6	42.35 (42.35)	9.50 (9.59)	13.20 (13.40)	5.06 (4.94)
XII	C ₈ H ₂₄ F ₂ N ₂ Si ₃	270.5	35.73 (35.52)	8.97 (8.94)	14.00 (14.04)	10.33 (10.35)
XIII	C ₈ H ₂₅ FN ₂ Si ₃	252.6	37.89 (38.05)	9.77 (9.98)	7.70 (7.52)	10.98 (11.09)
XIV	C ₉ H ₂₇ FN ₂ Si ₃	266.6	40.53 (40.55)	10.02 (10.21)	7.30 (7.13)	10.62 (10.51)
XV	C ₁₀ H ₂₇ FN ₂ Si ₃	278.6	42.96 (43.11)	9.51 (9.77)	7.00 (6.82)	10.24 (10.06)
XVI	C ₁₄ H ₂₉ FN ₂ Si ₃	328.7	51.27 (51.17)	8.82 (8.89)	5.60 (5.78)	8.50 (8.52)
XVII	C ₉ H ₂₈ N ₂ Si ₃	248.6	43.32 (43.48)	11.29 (11.35)		11.32 (11.27)
XVIII	C ₁₄ H ₃₆ F ₂ N ₂ Si ₃	354.7	47.23 (47.41)	9.98 (10.23)	10.70 (10.71)	7.69 (7.90)
XIX	C ₁₁ H ₃₀ F ₂ N ₂ Si ₃	312.6	42.12 (42.26)	9.47 (9.67)	12.00 (12.15)	8.94 (8.96)
XX	C ₁₂ H ₃₆ FN ₃ Si ₄	353.8	40.65 (40.74)	10.09 (10.26)	5.20 (5.37)	11.80 (11.88)
XXI	C ₁₄ H ₄₂ FN ₃ Si ₅	411.9	40.67 (40.82)	10.08 (10.28)	4.60 (4.61)	10.16 (10.20)
XXII	C ₈ H ₁₁ F ₂ NSi	187.3	51.41 (51.31)	6.01 (5.92)	20.10 (20.29)	7.45 (7.48)
XXIII	C ₁₀ H ₁₅ F ₂ NSi	215.3	55.57 (55.78)	6.96 (7.02)	17.40 (17.65)	6.40 (6.51)

mit angeschlossenem Trockenturm werden unter Rühren zu 0.2 Mol LiNRSi(CH₃)₃ (R = CH₃, C(CH₃)₃) in 300 ml Petroläther 0.21 Mol der Fluorsilane zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch zwei Stunden zum Sieden des Petroläthers erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert, die entstandenen Verbindungen werden über eine 20 cm Vigreuxkolonne destilliert, bzw. XVIII und XX im Ölpumpvakuum sublimiert.

(Fortsetzung s. S. 55)

TABELLE 4

MASSEN- UND INFRAROTSPEKTREN DER VERBINDUNGEN I-XXIII

Massenspektrum		Infrarotspektrum (cm^{-1})
<i>m/e</i>	Zuordnung	
Verbindung I		
183	M^+	2960 s, 2900 m, 2820 m, 1450 w, 1405 m,
168	$(M - \text{CH}_3)^+$	1270 s, 1250 s, 1200 s, 1105 (sh), 1070 sb,
164	$(M - \text{F})^+$	954 s, 915 s, 880 s, 840 s, 785 m, 750 m,
154	$\text{SiF}_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	715 w, 680 m, 630 m, 520 w, 400 m.
138	$\text{SiF}_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$	
90	$\text{CH}_2\text{SiFNCH}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung II		
197	M^+	2960 s, 2920 m, 2900 s, 2885 w, 2820 m,
182	$(M - \text{CH}_3)^+$	1455 m, 1410 m, 1250 s, 1195 s, 1065 sb,
178	$(M - \text{F})^+$	1010 m, 965 m, 925 s, 890 m, 860 s, 835 s,
163	$(M - \text{CH}_3, \text{F})^+$	745 m, 710 m, 680 m, 625 m, 540 m, 510 w,
154	$\text{SiF}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	415 m.
148	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiFNSi}(\text{CH}_3)_2$	
124	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiF}_2\text{NCH}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung III		
211	M^+	2960 s, 2925 m, 2900 s, 2885 m, 2820 m,
196	$(M - \text{CH}_3)^+$	1450 m, 1400 m, 1370 w, 1330 w, 1250 s,
192	$(M - \text{F})^+$	1210 s, 1190 s, 1065 sb, 1000 m, 970 w,
182	$(M - \text{C}_2\text{H}_5)^+$	925 s, 895 s, 860 s, 830 s, 790 w, 745 s,
154	$\text{SiF}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	680 s, 625 m, 545 m, 430 s,
147	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SiFNSiCH}_3$	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung IV		
195	M^+	3060 m, 3020 w, 2960 s, 2900 s, 2820 m,
180	$(M - \text{CH}_3)^+$	1595 s, 1455 m, 1405 s, 1250 s, 1210 s,
176	$(M - \text{F})^+$	1195 (sh), 1070 (sh), 1050 s, 1005 s,
154	$\text{SiF}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	970 s, 930 s, 910 m, 865 s, 840 s, 750 s,
sowie weitere Bruchstücke		
		730 w, 710 w, 685 m, 655 s, 630 w,
		545 s, 510 w, 425 s.
Verbindung V		
245	M^+	3075 m, 3050 w, 3005 w, 2960 s, 2900 m,
230	$(M - \text{CH}_3)^+$	2820 s, 1595 s, 1430 s, 1405 w, 1255 s,
226	$(M - \text{F})^+$	1200 s, 1130 s, 1105 w, 1070 sb, 1050 (sh),
215	$\text{SiF}_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	1000 w, 935 s, 905 s, 865 s, 840 s, 750 w,
143	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_2$	740 s, 695 s, 640 m, 570 m, 555 m, 500 w,
sowie weitere Bruchstücke		
		475 s, 445 s.
Verbindung VI		
179	M^+	2960 s, 2900 m, 2820 m, 1445 m, 1405 m,
164	$(M - \text{CH}_3)^+$	1305 w, 1210 s, 1190 s, 1070 s, 915 sb,
160	$(M - \text{F})^+$	880 s, 860 m, 835 s, 815 m, 795 s, 760 w,
151	$(M - \text{C}_2\text{H}_4)^+$	750 m, 680 s, 625 m, 510 w, 450 w.
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung VII		
165	M^+	2960 s, 2900 m, 2820 m, 2185 s, 1445 w,
150	$(M - \text{CH}_3)^+$	1405 w, 1250 s, 1195 s, 1120 m, 1070 s,
146	$(M - \text{F})^+$	960 (sh), 930 s, 910 m, 895 m, 835 s,
sowie weitere Bruchstücke		
		760 m, 750 m, 680 m, 630 w, 615 w, 530 w.

fortgesetzt

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Massenspektren		Infrarotspektrum (cm ⁻¹)
<i>m/e</i>	Zuordnung	
Verbindung VIII		
241	<i>M</i> ⁺	3070 m, 3050 w, 3020 w, 2960 s, 2900 m,
226	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	2820 m, 1585 m, 1445 w, 1425 s, 1400 m,
222	(<i>M</i> - F) ⁺	1315 w, 1250 s, 1185 s, 1115 s, 1070 s,
210	C ₆ H ₄ SiFNSi(CH ₃) ₃	1050 (sh), 995 w, 905 s, 860 s, 835 s, 790 s,
139	C ₆ H ₅ SiFCH ₃	760 m, 735 m, 715 m, 695 s, 680 m, 630 m,
sowie weitere Bruchstücke		539 m, 470 m, 410 s.
Verbindung IX		
303	<i>M</i> ⁺	3070 m, 3050 m, 3020 w, 3010 w, 2955 s,
288	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	2900 m, 2815 m, 1585 m, 1450 w, 1425 s,
210	C ₆ H ₄ SiFNSi(CH ₃) ₃	1400 w, 1325 w, 1300 w, 1250 s, 1185 s,
sowie weitere Bruchstücke		1120 s, 1065 s, 1045 m, 995 w, 915 (sh), 900 s, 855 s, 835 s, 775 w, 750 (sh), 735 s, 710 s, 695 s, 640 m, 610 w, 560 s, 505 s, 465 m, 450 w, 400 m.
Verbindung X		
229	<i>M</i> ⁺	2970 s, 2930 (sh), 2900 m, 2880 m, 1475 m,
214	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	1455 w, 1405 w, 1395 m, 1365 s, 1255 s,
210	(<i>M</i> - F) ⁺	1230 s, 1220 m, 1185 s, 1055 s, 1010 s,
158	SiF ₃ NHSi(CH ₃) ₂	950 s, 935 s, 910 m, 870 s, 840 s, 815 s,
sowie weitere Bruchstücke		785 m, 760 s, 680 s, 640 m, 600 w, 550 m, 500 m, 460 s, 400 w.
Verbindung XI		
283	<i>M</i> ⁺	2960 s, 2940 s, 2900 m, 2880 m, 1475 m,
268	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	1465 m, 1445 w, 1405 w, 1395 m, 1365 m,
226	(<i>M</i> - C(CH ₃) ₃) ⁺	1255 s, 1190 w, 1080 s, 980 sb, 910 s, 880 m,
210	(<i>M</i> - Si(CH ₃) ₃) ⁺	850 s, 830 m, 810 m, 765 s, 680 s, 660 w,
195	(CH ₃) ₂ C-SiF ₂ NSi(CH ₃) ₃	610 s, 530 w, 490 s, 445 s.
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung XII		
270	<i>M</i> ⁺	2955 s, 2900 m, 2820 m, 1455 m, 1440 w,
255	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	1405 m, 1320 w, 1255 s, 1200 s, 1075 s,
210	SiF ₂ N ₂ Si ₂ (CH ₃) ₄	1050 (sh), 875 sb, 850 s, 830 m, 840 sb,
163	SiFNCH ₃ NSi(CH ₃) ₃	820 (sh), 750 s, 685 s, 660 w, 630 w,
159	SiNCH ₃ NCH ₃ Si(CH ₃) ₃	595 w, 580 m, 570 m, 525 m, 415 s, 395 s.
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung XIII		
252	<i>M</i> ⁺	2960 s, 2900 m, 2820 m, 2200 s, 1450 m,
237	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	1405 m, 1250 s, 1195 s, 1070 sb, 920 sb,
159	SiN ₂ (CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	875 s, 830 sb, 745 s, 680 s, 645 m, 630 w,
145	SiNHNCH ₃ Si(CH ₃) ₃	575 w, 560 m, 520 w, 410 m.
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung XIV		
266	<i>M</i> ⁺	2960 s, 2900 m, 2820 m, 1445 m, 1405 m,
251	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	1255 s, 1190 s, 1075 sb, 915 sb, 875 m,
247	(<i>M</i> - F) ⁺	855 m, 835 s, 790 m, 765 m, 750 m, 730 w,
193	(<i>M</i> - Si(CH ₃) ₃) ⁺	715 m, 680 m, 645 m, 630 w, 550 w, 505 w,
159	SiN ₂ (CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	400 m.
sowie weitere Bruchstücke		

fortgesetzt

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Massenspektren		Infrarotspektrum (cm ⁻¹)
<i>m/e</i>	Zuordnung	
Verbindung XV		
278	<i>M</i> ⁺	3050 m, 3010 w, 2955 s, 2900 m, 2810 m, 1590 m, 1450 m, 1405 m, 1250 s, 1190 s, 1075 s, 1055 s, 1010 m, 965 s, 910 s, 860 (sh), 840 s, 750 s, 710 m, 680 m, 655 m, 625 w, 580 s, 535 m, 435 m.
263	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	
220	FSiNCH ₃ NCH ₂ Si ₂ (CH ₃) ₄	
205	FSiNCH ₃ NCH ₂ Si ₂ (CH ₃) ₃	
171	C ₂ H ₃ SiN ₂ CH ₃ Si(CH ₃) ₃	
159	SiN ₂ (CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung XVI		
328	<i>M</i> ⁺	3070 w, 3050 w, 2960 s, 2900 m, 2820 m, 1590 m, 1450 w, 1430 m, 1400 m, 1250 s, 1240 s, 1185 s, 1120 s, 1075 s, 1040 m, 940 (sh), 910 s, 865 m, 840 s, 760 w, 750 m, 740 m, 695 s, 680 m, 655 w, 635 w, 585 w, 565 m, 545 m, 525 w, 480 w, 465 w, 455 m.
313	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	
309	(<i>M</i> - F) ⁺	
299	C ₆ H ₅ SiFNHNSi ₂ (CH ₃) ₆	
283	C ₆ H ₅ SiFN ₂ (CH ₃) ₂ Si ₂ (CH ₃) ₃	
268	C ₆ H ₅ SiFN ₂ (CH ₃) ₂ Si ₂ (CH ₃) ₂	
159	SiN ₂ (CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung XVII		
248	<i>M</i> ⁺	2960 s, 2900 m, 2810 m, 2150 s, 1445 m, 1405 m, 1255 s, 1190 s, 1080 s, 1065 s, 1040 (sh), 950 (sh), 910 sb, 835 s, 765 s, 750 m, 725 w, 680 s, 645 m, 530 w, 545 w, 520 w.
233	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	
175	(<i>M</i> - Si(CH ₃) ₃) ⁺	
159	SiN ₂ (CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung XVIII		
354	<i>M</i> ⁺	3000 m, 2985 m, 2965 s, 2900 m, 1470 m, 1045 w, 1390 w, 1360 m, 1260 m, 1250 s, 1230 m, 1215 w, 1180 s, 1045 s, 990 s, 915 s, 875 m, 855 s, 790 w, 770 s, 680 m, 670 m, 655 w, 640 w, 570 m, 550 w, 510 m, 490 m, 410 m.
349	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	
345	(<i>M</i> - F) ⁺	
210	SiF ₂ NC(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung XIX		
312	<i>M</i> ⁺	3000 m, 2960 s, 2900 m, 2820 m, 1470 m, 1425 w, 1400 w, 1395 m, 1365 m, 1260 (sh), 1250 s, 1230 w, 1215 w, 1180 s, 1085 s, 1045 s, 990 s, 925 (sh), 910 s, 875 s, 840 s, 785 w, 755 s, 680 s, 650 w, 630 w, 570 m, 540 m, 490 m, 460 s.
297	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	
239	(<i>M</i> - Si(CH ₃) ₃) ⁺	
205	SiFNC(CH ₃) ₃ NSi(CH ₃) ₃	
194	SiF ₂ NC(CH ₃) ₂ NSi(CH ₃) ₂	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung XX		
353	<i>M</i> ⁺	2960 s, 2900 m, 2820 s, 1440 s, 1410 m, 1255 s, 1245 s, 1190 s, 1075 s, 950 (sh), 915 s, 855 s, 840 s, 760 s, 745 s, 680 s, 660 m, 630 w, 575 s, 510 w, 405 s, 340 s.
338	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	
334	(<i>M</i> - F) ⁺	
280	(<i>M</i> - Si(CH ₃) ₃) ⁺	
251	(<i>M</i> - NCH ₃ Si(CH ₃) ₃) ⁺	
247	(<i>M</i> - NSi(CH ₃) ₃ F) ⁺	
159	SiNCH ₃ NCH ₃ Si(CH ₃) ₃	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung XXI		
411	<i>M</i> ⁺	2990 m, 2960 s, 2900 m, 2810 m, 1460 m, 1405 m, 1265 (sh), 1250 s, 1175 s, 1080 s, 960 s, 910 s, 895 s, 855 (sh), 835 s, 755 s, 745 s, 675 s, 640 m, 615 w, 570 m, 550 m.
396	(<i>M</i> - CH ₃) ⁺	
392	(<i>M</i> - F) ⁺	
338	(<i>M</i> - Si(CH ₃) ₃) ⁺	

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Massenspektren		Infrarotspektrum (cm ⁻¹)
<i>m/e</i>	Zuordnung	
319	(<i>M</i> - Si(CH ₃) ₃ F) ⁺	470 m, 415 s, 380 m, 360 w, 325 w.
304	(<i>M</i> - Si(CH ₃) ₄ F) ⁺	
221	FSiN ₂ Si ₂ (CH ₃) ₆	
217	SiN ₂ Si ₂ (CH ₃) ₇	
sowie weitere Bruchstücke		
Verbindung XXII		3080 w, 3060 w, 3020 w, 2980 w, 2900 s, 2880 m, 2860 m, 2810 m, 1595 s, 1485 m, 1460 m, 1445 m, 1430 s, 1305 s, 1170 s, 1130 s, 1105 w, 1075 m, 1010 s, 950 m, 895 s, 855 s, 745 s, 700 s, 655 m, 640 w, 630 w, 560 w, 475 s.
Verbindung XXIII		3075 w, 3055 w, 3020 w, 2970 s, 2930 m, 2870 s, 2820 w, 1595 s, 1465 m, 1450 m, 1430 s, 1380 s, 1345 w, 1325 w, 1290 m, 1215 s, 1165 s, 1130 s, 1100 w, 1060 w, 1040 s, 1000 m, 950 s, 915 w, 895 s, 850 s, 790 s, 740 s, 725 s, 700 s, 675 w, 650 s, 615 w, 510 m, 480 s, 470 m, 405 w.

*Bis(trimethylsilyl)difluor-*t*-butylsilylamin(XI)*

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Tropfrichter und Rückflusskühler werden unter Stickstoffspülung und Rühren zu 0.1 Mol SiF₃N(Si(CH₃)₃)₂ [5] in 100 ml Petroläther 0.1 Mol Li-*t*-C₄H₉ (15%ige Lösung in Hexan) getropft. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylmethylamino)-fluorsilan(XXI)

In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler und Trockenturm wird ein Gemisch von LiN(Si(CH₃)₃)₂ und SiF₂(NCH₃Si(CH₃)₃)₂ zwei Tage auf 160°C Ölbadtemperatur erhitzt. Anschliessend wird das Reaktionsprodukt im Ölpumpenvakuum sublimiert.

Phenyldialkylamino-difluorosilan (XXII und XXIII)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Gaseinleitrohr oder Tropfrichter und Rückflusskühler mit angeschlossenem Trockenturm werden bei -10°C zu 0.1 Mol C₆H₅SiF₃ in 200 ml Diäthyläther 0.2 Mol Dialkylamin gegeben. In exothermer Reaktion fällt das Aminhydrofluorid als farbloser Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe wird noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend nutschts man das Aminhydrofluorid ab und destilliert die entstandenen Verbindungen über eine 20 cm Vigreuxkolonne.

Literatur

- 1 U. Klingebiel und A. Meller, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 155.
- 2 U. Klingebiel und A. Meller, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) 149.
- 3 U. Klingebiel, D. Fischer und A. Meller, *Monatsch. Chem.*, 106 (1975) 459.
- 4 U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 203.
- 5 U. Wannagat, K. Behmel und H. Bürger, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2029.
- 6 L. Tansjö, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 465.
- 7 U. Wannagat, J. Herzig und H. Bürger, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 373.
- 8 U. Wannagat und H. Bürger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 76 (1964) 497.