

Abbau von Siliciumtetrafluorid—Amin-Addukten zu Fluorsilylaminen

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
69. Mitt.^{1, 2, 3})

Von

U. Wannagat⁴, F. Höfler⁵ und H. Bürger

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Technischen Hochschulen
Graz und Braunschweig

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Januar 1968)

Die Spaltung von Disilazanen und Cyclosilazanen bei 120° durch die Amin-Addukte des Siliciumtetrafluorids $F_4Si(LH)_2$ (mit $LH = NH_3$, $meNH_2$ ⁶, N_2H_4 , NC_5H_5) führt nach den Schemata *A*, *B* oder *C* (Seite 1190) zu den Fluorsilylaminen $Fme_2Si(NHSime_2)_nF$ (mit $n = 1$ und 2) sowie $(me_3SiNH)_nSiF_{4-n}$ (mit $n = 1, 2$ und 3). Ihre chemischen, physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften werden mitgeteilt.

Cleavage of disilazanes and cyclosilazanes at 120° C by $F_4Si(LH)_2$ addition compounds ($LH = NH_3$, $meNH_2$ ⁶, N_2H_4 , NC_5H_5) yields, following the schemes *A*, *B* or *C* (page 1190), the fluorosilylamines $Fme_2Si(NHSime_2)_nF$ ($n = 1$ and 2) and $(me_3SiNH)_nSiF_{4-n}$ ($n = 1, 2$ and 3). Their chemical, physical and spectroscopic properties are described.

¹ 68. Mitt.: U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch, F. Vielberg und H. Voß, Mh. Chem. **99**, 438 (1968).

² Zugleich 9. Mitt. über Verbindungen von Nichtmetallhalogeniden mit Pyridin und seinen Homologen; 8. Mitt.: siehe ¹.

³ Vorläufige Mitt.: U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. **76**, 497 (1964).

⁴ Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig, Poekelsstr. 4; Institut für Anorg. Chem. der Techn. Universität.

⁵ Mit Auszügen aus der Dissertation F. Höfler, Techn. Hochschule Graz 1967.

⁶ *me* = Methyl, *py* = Pyridin.

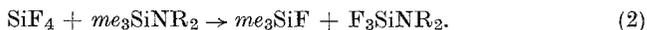
Einführung

Siliciumtetrachlorid setzt sich relativ leicht nach:



mit Hexamethyldisilazan um^{7, 8}. SiF_4 läßt dagegen bis zu 120° keine analoge Reaktion erkennen*. Da nun Addukte des Siliciumtetrachlorids mit N-Heterocyclen eine erhöhte Reaktionsbereitschaft der Cl-Atome aufgezeigt hatten¹, hofften wir, eine (1) entsprechende Reaktion des Hexamethyldisilazans mit dem Addukt von Siliciumtetrafluorid und 2 Ammoniak zu erreichen. Erste positive Ergebnisse^{3, 9} ließen uns die Untersuchungen auf weitere Siliciumtetrafluorid-Addukte wie $\text{F}_4\text{Si}(\text{NH}_2\text{me})_2$, $\text{F}_4\text{Si}(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ ¹⁰ und $\text{F}_4\text{Si}(\text{py})_2$ ¹¹ ausdehnen. Hierüber wird im folgenden ausführlicher berichtet.

Inzwischen zeigte *MacDiarmid*¹², daß bei 150° und 20—30 atm. SiF_4 -Druck die Übertragung einer SiF_3 -Gruppe mit guten Ausbeuten abläuft:



Das Addukt $\text{F}_4\text{Si}(\text{NH}_3)_2$ ist zwar die älteste bekannte SiN-Verbindung¹³, seine chemischen Umsetzungen sind bisher aber so gut wie gar nicht untersucht worden¹⁴. Nach spektroskopischen Ergebnissen^{10, 15} besitzen $\text{F}_4\text{Si}(\text{NH}_3)_2$, $\text{F}_4\text{Si}(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ und $\text{F}_4\text{Si}(\text{NH}_2\text{me})_2$ eine *cis*-oktaedrische Struktur; einzelne $\text{F}_4\text{Si}(\text{LH})_2$ -Einheiten bauen über Dipol—Dipol-Wechselwirkungen größere Verbände auf. Beim Erhitzen auf etwa 100° beginnen sie in SiF_4 und die Aminkomponente zu dissoziieren. $\text{F}_4\text{Si}(\text{py})_2$ liegt vermutlich in der *trans*-Konfiguration vor. Die *cis*-oktaedrische Struktur des $\text{F}_4\text{Si}(\text{NH}_3)_2$ ließ in Einklang mit Kraftkonstantenberechnungen und ¹⁹F-Breitband-Kernresonanzspektren¹⁵ erwarten, daß je zwei F-Atome unterschiedlich fest an das Si-Atom gebunden sind. Das Experiment bestätigte dies.

* Anmerkung bei der Korrektur: Nach einer Privatmitteilung von *F. E. Brinckman*, Nat. Bureau of Standards, Washington D. C. (USA), reagiert SiF_4 nicht beim Durchleiten durch Hexamethyldisilazan, wohl aber glatt beim Auftauen der gemeinsam eingefrorenen Verbindungen, zu $\text{F}_3\text{SiNHSime}_3$.

⁷ *H. Grosse-Ruyken* und *K. Schaarschmidt*, Chem. Techn. [Berlin] **11**, 451 (1959).

⁸ *W. Simmler*, Dissertation Univ. München 1956.

⁹ *F. Höfler*, *H. Bürger* und *U. Wannagat*, Scient. Commun. Intern. Symposium on Organosilicon Chem. [Prag 1965], 335.

¹⁰ *R. C. Aggarwal* und *M. Onyszchuk*, Canad. J. Chem. **41**, 876 (1961).

¹¹ *A. M. Comey* und *C. L. Jackson*, Amer. Chem. J. **10**, 177 (1888).

¹² *J. J. Mosconi* und *A. G. MacDiarmid*, Chem. Commun. **1965**, 307.

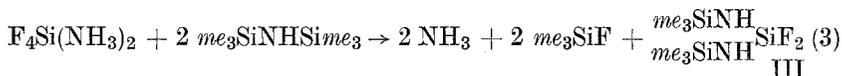
¹³ *J. Davy*, Philos. Trans. Roy. Soc. [London], **A 1812**, 352.

¹⁴ *D. B. Miller* und *H. H. Sisler*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4998 (1955).

¹⁵ *H. Bürger*, *W. Sawodny* und *F. Höfler*, Mh. Chem. **96**, 1437 (1965).

Zur Umsetzung von Disilazanen mit Siliciumtetrafluorid-Amin-Addukten

Erhitzt man eine Suspension von feingepulvertem $F_4Si(NH_3)_2$ in reinem oder gelöstem Hexamethyldisilazan auf $110\text{--}120^\circ$, so setzt unter lebhafter Gasentwicklung (Ammoniak und Trimethylfluorsilan) eine mit $40\text{--}50\%$ nach



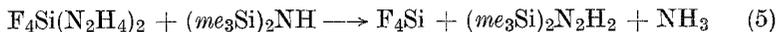
verlaufende Reaktion (3) (gemäß Schema *A*) ein. Sie geht über Reaktion (1) durch sofortige Substitution eines zweiten Halogenatoms im Siliciumtetrahalogenid hinaus.

Der Reaktionsablauf scheint aber wesentlich verwickelter als die naheliegende Annahme einer Substituierung zweier F-Atome des Addukts unter gleichzeitiger Verdrängung des addierten Ammoniaks zu sein, wie analog durchgeführte Umsetzungen mit Heptamethyldisilazan und Cyclosilazanen einerseits und mit F_4Si -Amin-Addukten andererseits aufzeigen.

So ergab die Umsetzung zwischen $F_4Si(NH_2me)_2$ und Hexamethyldisilazan zwar der Reaktion (3) entsprechend Methylamin, Trimethylfluorsilan und Bis-[trimethylsilylamino]-difluorsilan (III), daneben aber auch gemäß Schema *C* Methylaminotrimethylsilan, Heptamethyldisilazan und Ammoniak, die aus einer Wechselwirkung zwischen dem additiv gebundenen Methylamin und dem Hexamethyldisilazan stammen müssen:



Im Falle des Hydrazinaddukts $F_4Si(N_2H_4)_2$ wird diese Umaminierung (gemäß Schema *C*) sogar zur Hauptreaktion: in den Reaktionsprodukten findet sich kein Bis-[trimethylsilylamino]-difluorsilan und auch kein Bis-[fluordimethylsilyl]-hydrazin, sondern lediglich ein Gemisch von ca. 80% 1,1- und ca. 20% 1,2-Bis-[trimethylsilyl]-hydrazin, und die SiF_4 -Komponente des Addukts wird dabei nach Schema *B* zu Trimethylfluorsilan und dem polymeren Difluoriminosilan (VII) abgebaut:

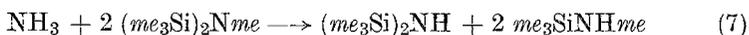


Reaktion (6) ließ sich in geringem Umfang auch als Nebenreaktion bei der Umsetzung von $F_4Si(NH_3)_2$ oder $F_4Si(NH_2me)_2$ mit Hexamethyldisilazan beobachten.

Überraschend ist bei Reaktion (5) der hohe Anteil des 1,1-Isomeren des Bis-[trimethylsilyl]-hydrazins. In allen anderen Versuchen zur Darstellung dieser Verbindungen überwog das 1,2-Isomere¹⁶.

Die Reaktionen der SiF_4 —Amin-Addukte in *cis*-Struktur mit Hexamethylidisilazan lassen sich danach in drei Schemata gruppieren (Abb. 1).

Hoffnungen, mit Heptamethylidisilazan und dem $\text{F}_4\text{Si}(\text{NH}_3)_2$ -Addukt über Schema *A* (analog Rk. 3) zu einem Trisilazan $\text{me}_3\text{Si—Nme—SiF}_2\text{—Nme—Sime}_3$ zu gelangen, ließen sich nicht realisieren. Die Reaktionen liefen hier über die Schemata *B* und *C* ab. Das aus der Reaktion des Liganden NH_3 mit Heptamethylidisilazan über *C* nach



entstehende Hexamethylidisilazan greift seinerseits noch unverbrauchtes Addukt über *A* und *C* an, so daß sich in den Reaktionsprodukten auch das Hexamethyl-3,3-difluortrisilazan (III) und im polymeren Anteil —NH— SiF_2 - wie —Nme— SiF_2 -Bausteine finden.

Wie spezifisch trotz ihres komplexen Verhaltens alle diese Reaktionen sind, geht auch daraus hervor, daß sich zwischen Hexamethylidisilazan und dem Addukt $\text{F}_4\text{Si}(\text{Nme}_3)$ keine Umsetzung beobachten läßt, und daß das Addukt $\text{F}_4\text{Si}(\text{NH}_3)_2$ weder mit — zum Hexamethylidisilazan isoelektronischen — Hexamethylidisiloxan, $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$, reagierte (17 Stdn. Rückflußerhitzen), noch mit Butyl-Lithium bei 10stdg. Erhitzen in Xylol Metallierungen oder F-Substitutionen oder HF-Abspaltungen, wie sie von *Aylett*¹⁷ in ähnlichen Systemen beschrieben wurden, zeigte.

In den über *A* und *B* verlaufenden Reaktionen der Addukte $\text{F}_4\text{Si}(\text{LH})_2$ blieb eine SiF_2 -Struktureinheit erhalten und bestätigte somit die aus der spektroskopisch ermittelten *cis*-Anordnung der Liganden *L*(*H*) gefolgerten Unterschiede je zweier F-Atome im Addukt. Etwas anders sollten sich in diesem Zusammenhang die Umsetzungen des $\text{F}_4\text{Si}(\text{py})_2$ -Addukts mit seiner *trans*-Anordnung der *py*-Liganden¹⁸ und dem Fehlen reaktionsfähiger H-Atome im Liganden abspielen. In der Tat bildeten sich nicht nur analog *A* Trimethylfluorsilan, Pyridin und Bis-[trimethylsilylamino]-difluorsilan (III; *n* = 2), sondern daneben auch in geringeren Mengen Trimethylsilylamino-trifluorsilan (IV; *n* = 1) und Tris-[trimethylsilylamino]-fluorsilan (V; *n* = 3):



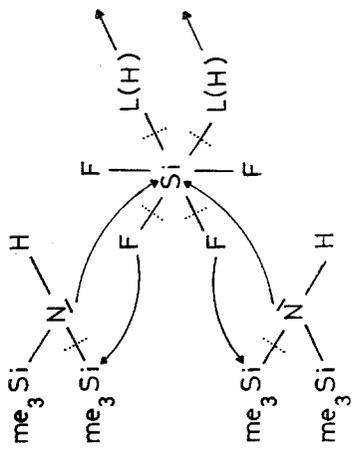
was auf eine mehr statistische Substitution äquivalenter F-Atome durch NHSime_3 -Gruppen schließen läßt. Weiterhin waren Polymere (VIII) von

¹⁶ U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. **96**, 2038 (1965).

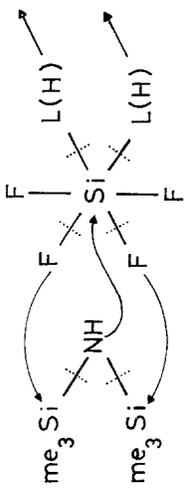
¹⁷ M. Allan, B. J. Aylett und I. A. Ellis, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 261 (1966).

¹⁸ I. R. Beattie und M. Webster, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3672.

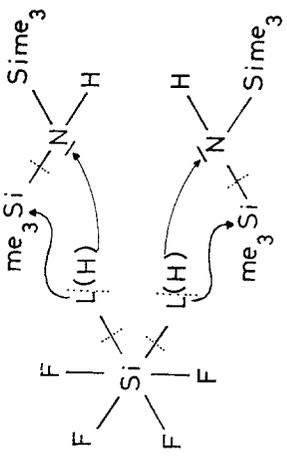
Schema A



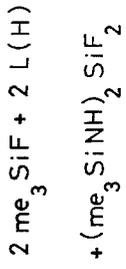
Schema B



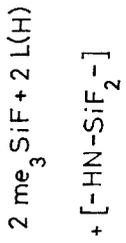
Schema C



↓



↓



↓

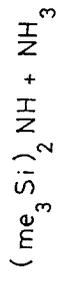
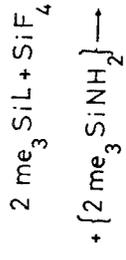


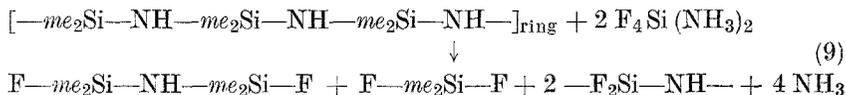
Abb. 1. Schemata zum Ablauf der Reaktionen zwischen Hexamethyldisilazan und Siliciumtetrafluorid—Amin-Addukten

schaumartiger Konsistenz zu beobachten, die me_3Si -Gruppen enthielten und deren Polymerisationsgrad nicht so hoch wie bei $[-SiF_2NH-]_x$ war.

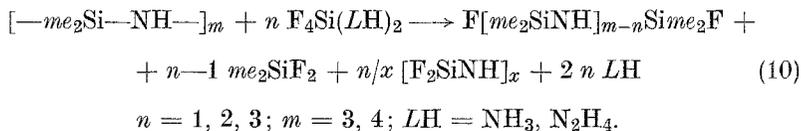
Die quantitative Verfolgung all dieser Vorgänge wird durch ihre Heterogenität erschwert. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit Fortschreiten der Umsetzung stark ab, so daß häufig ein Teil der Ausgangssubstanzen, insbesondere Hexamethyldisilazan, unumgesetzt bleibt. Die Ausbeute an den einzelnen Produkten hängt auch stark von der Mahlfeinheit der eingesetzten Addukte und von der Reaktionsführung (Erhitzungsgeschwindigkeit und -dauer) ab. So tritt z. B. bei zu schnellem Erhitzen eines Ansatzes nach Reaktion (8) rasche Polymerisation ein, und die Ausbeute an Oligosilazanen sinkt auf Null.

Umsetzungen von Cyclosilazanen mit Siliciumtetrafluorid—Amin-Addukten

Bei mehrstündigem Erwärmen von SiF_4 -Amin-Addukten mit Cyclosilazanen — in Suspensionen oder fein verteilten festen Gemischen — setzt $> 120^\circ$ Reaktion unter Aufsprengen des Ringes ein. Die Aminkomponente des Addukts wird dabei abgespalten und greift nicht mehr weiter in die Umsetzungen ein; sie dient gleichsam nur als SiF_4 -Träger. Zwei Fluoratome des SiF_4 tauschen gegen eine NH -Gruppe aus dem Cyclosilazan aus. Je nachdem, wie stark der Ring dabei abgebaut wird, entstehen Gemische kürzerer oder längerer α,ω -Difluoroligosilazane, so etwa nach



oder allgemeiner:



Auf diesem Wege konnten erstmalig Tetramethyl-1,3-difluordisilazan (I), $FSi_{me_2}-NH-Si_{me_2}F$, Hexamethyl-1,5-difluortrisilazan (II), $(FSi_{me_2}NH)_2Si_{me_2}$, und das Si,Si-Difluorpolysilazan VII, $[-F_2Si-NH-]_x$, isoliert werden.

Eigenschaften der neuen FSiN-Verbindungen

Die neu dargestellten F-haltigen SiN-Verbindungen I bis V sind farblose, leicht bewegliche, im Falle von IV auch unangenehm riechende Flüssigkeiten. Ihre physikalischen Daten gibt Tab. 1 wieder.

Tabelle 1. Physikalische Meßwerte der Verbindungen I bis V

Formel	Sdp. °C	Torr	n_D^{20}	D_4^{20}	MR_L		MR_B	
					ber.	gef.	ber.	gef.
I $[F(CH_3)_2Si]_2NH^*$	118	735	1,3769	0,9725	40,35	40,20	233,68	233,25
II $[F(CH_3)_2SiNH]_2Si(CH_3)_2^*$	73	13	1,4083	0,9606	61,64	62,32	342,48	341,50
III $[(CH_3)_3SiNH]_2SiF_2$	175	735	1,4030	0,9520	61,64	62,30	342,48	340,21
IV $(CH_3)_3SiNHSiF_3$	38	740						
V $[(CH_3)_3SiNH]_3SiF$	62	0,2	1,4340				449,20	446,98

* Gaschromatographisch rein.

Mit Ausnahme von IV sind sie überraschend hydrolysebeständig. I geht erst nach längerem Stehen an feuchter Luft in das entsprechende Disiloxan $(Fme_2Si)_2O$ ^{19, 20} über. Beim Versuch, aus I durch $AlCl_3$ -katalysierte Austauschdeuterierung mit D_2O das analoge $(FSime_2)ND$ zu erhalten, fiel als einziges Si-haltiges Reaktionsprodukt $(-me_2Si-O-)_3$ an. Mit Butyllithium setzten sich I und II unter C_4H_{10} -Entwicklung um, doch reagierte die primär gebildete $>NLi$ -Gruppierung augenblicklich mit der $FSime_2$ -Gruppe unter LiF -Abscheidung zu öligen Polymeren weiter. Nach der Metallierung zugetropftes Trimethylchlorsilan fand keine NLi -Funktionen mehr vor; es wurde nach Aufarbeiten des Reaktionsansatzes quantitativ zurückgewonnen.

Von den beiden isomeren Trisilazanen II und III ist II das hydrolytisch wesentlich beständigere; in den physikalischen Daten unterscheiden sich beide kaum.

Das Polymerprodukt VII der angehärteten Zusammensetzung $(F_2SiNH)_x$ ist ein festes, sehr fein anfallendes Pulver. Es wird von Wasser nicht benetzt, ist hydrolyseunempfindlich und wird nur beim Abrauchen mit konz. Flußsäure oder konz. Schwefelsäure zersetzt. Beim Erhitzen in Glaskolben ist knapp vor deren Erweichungstemperatur weder eine Zersetzung noch ein Heraussublimieren von Oligomeren festzustellen. Auch durch Erhitzen mit NH_4F im festen Gemisch oder als Suspension in organischen Lösungsmitteln wird

¹⁹ P. A. McCusker und T. Ostäck, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5550 (1959).

²⁰ G. Engelhardt und H. Kriegsmann, Z. anorg. allgem. Chem. **328**, 194 (1964)

$(F_2SiNH)_x$ nicht verändert. Eine BET-Oberflächenbestimmung ergab den sehr hohen Wert von $260 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$. Das *Debye*-Diagramm zeigte erst nach längerer Belichtungszeit einige schwache Linien, die aber sehr wahrscheinlich geringen Beimengungen des Ausgangsproduktes $F_4Si(NH_3)_2$ zuzuordnen sind. Ein IR-Spektrum in Nujol bzw. in KBr zeigte die folgenden Banden: 3275 m (ν NH), 1605 w (δ NH), 1400 vw, 1090 vs (γ NH), 970 sh (ν_{as} SiNSi), 800 s (ν SiF), 775 s, 705 w, 595 vw, 480 m, 450 sh, 365 vw, 330 w.

Das Polymerprodukt VIII aus der Umsetzung von $F_4Si(py)_2$ mit Hexamethyldisilazan ist von aufgeblähter, spröder Konsistenz, ein wenig ätherlöslich und etwas hydrolyseempfindlich. Beim Erhitzen mit NH_4F sublimiert u. a. $F_4Si(NH_3)_2$ ab; zurück bleibt ein heterogenes, ein wenig $(F_2SiNH)_x$ enthaltendes Gemenge. Im IR-Spektrum von VIII treten neben NH-, SiNSi- und SiF- auch CH_3 -Banden auf.

Protonenresonanz- und Infrarotspektren

Die von I, II und III vermessenen Protonenresonanzspektren bestätigen die aus dem Experiment gewonnenen Strukturen. Chemische

Tabelle 2. Protonenresonanzspektren der FSiN-Verbindungen I bis III

	τ SiCH ₃ (in ppm)		J ¹ HCSi ¹⁹ F	J ¹ HCSiNSi ¹⁹ F (in Hz)
I	9,83	Dublett	5,8	
II	9,87	[N ₂ Si _m e ₂]	Singulett 1	
	9,85	[FSi _m e ₂]	Dublett 2	6,0
III	9,92	Triplet	—	0,9

Tabelle 3. Gerüstschwingungen (in Wellenzahlen) im IR-Spektrum der Verbindungen I bis V

Zuordnung	I ²³	II	III	IV	V
ν NH	3372 w	3378 w	3390 w	3368 m	3390 m
δ (Si)NH	1195 s	1183 s	1180 s	1190 s	1180 s
ν_{as} SiNSi	962 s	960 sh 938 vs	978 sh 965 s	978 sh 956 s	979 s 960 sh 935 s
ν SiF	895 sh 880 s	878 s	893 vs 857 sh	898 s	870 s
ν_s SiNSi	615 w	616 w 574 w			

w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter.

Tabelle 4. Analysendaten der Verbindungen I bis III und V bis VII

Summenformel	Molgew.		%C		%H		%N		%Si		
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
I	C ₄ H ₁₃ F ₂ NSi ₂	169,33	164	28,37	28,86	7,74	7,71	8,27	8,25	33,18	30,70
II	C ₆ H ₂₀ F ₂ N ₂ Si ₃	242,49	236			8,30	8,41	11,54	11,85	34,75	34,89
III	C ₆ H ₂₀ F ₂ N ₂ Si ₃	a) 242,49		29,85	28,25	8,30	7,66	11,54	11,35	34,75	35,25
		b) 242,49	250		31,08	31,08	8,10	8,10	11,28	11,28	34,60
V	C ₉ H ₃₀ FN ₃ Si ₄	311,70		34,86	35,44	9,70	9,13	13,48	12,70	36,04	35,12
VI	C ₂ H ₁₀ F ₄ N ₂ Si	166,21		14,45	13,50	6,06	5,71	16,86	16,90	16,90	16,70
VII	F ₂ HNSi							17,27	17,08	34,63	32,55

a) Aus F₄Si(NH₃)₂; b) aus F₄Si(NC₃H₅)₂.Tabelle 5. Experimentelle Einzelheiten zu den Umsetzungen von F₄Si-Amin-Addukten mit Silazanen

Addukt	Amin	Reaktion °C	Stdn.	gasförmige Reaktionsprodukte		flüssige Reaktionsprodukte		Rückstand
				ber.	gef.	ber.	gef.	
F ₄ Si(NH ₃) ₂ 19,5 g	(<i>me</i> ₃ Si) ₂ NH	110—120	14	1,9 g NH ₃	25,5 g (<i>me</i> ₃ Si) ₂ NH	12,2 g F ₄ Si(NH ₃) ₂		
	45,3 g			10,6 g <i>me</i> ₃ SiF	3,1 g III			
	(<i>me</i> ₃ Si) ₂ NH	100—130	12	12 g <i>me</i> ₃ SiF + <i>me</i> NH ₂	3,5 g <i>me</i> NHSi <i>me</i> ₃ 2,5 g (<i>me</i> ₃ Si) ₂ NH	9 g F ₄ Si(NH ₂ <i>me</i>) ₂ 3,5 g*		
16,6 g	16,1 g				2,0 g { (<i>me</i> ₃ Si) ₂ N <i>me</i> + III			
F ₄ Si(NH ₃) ₂ 23,4 g	(<i>me</i> ₃ Si) ₂ N <i>me</i>	120	16	24 g <i>me</i> ₃ SiF	2,5 g (<i>me</i> ₃ Si) ₂ NH	14,7 g**		
	29,3 g			280 mmol NH ₃ + <i>me</i> NH ₂	5,2 g III			
F ₄ Si(N ₂ H ₄) ₂ 23 g	(<i>me</i> ₃ Si) ₂ NH	125	5	31,8 g <i>me</i> ₃ SiF	2,9 g (<i>me</i> ₃ Si) ₂ NH	11,3 g [F ₂ SiNH] _{<i>x</i>}		
	45 g			2,9 g NH ₃	12 g (<i>me</i> ₃ Si) ₂ NNH ₂ 3 g (<i>me</i> ₃ SiNH—) ₂ 3 g N ₃ H ₄			

Addukt	Amin	Reaktion °C	Reaktion Stdn.	gasförmige Reaktionsprodukte	flüssige Reaktionsprodukte	Rückstand
23 g	45 g	125	1	21,2 g me_3SiF + NH_3	23,4 g $(me_3Si)_2NH$ 4,2 g $(me_3Si)_2N_2H_2$ 0,2 g N_2H_4	19,2 g $[F_2SiNH]_x$ + $F_4Si(N_2H_4)_2$
$F_4Si(py)_2$ 60,5 g	$(me_3Si)_2NH$ 74 g	125	3—6	45,8 g me_3SiF Spuren NH_3	34,2 g py 16,4 g $(me_3Si)_2NH$ 13,5 g III 3,8 g Zwischen- fraktionen	13,7 g***
54,3 g	67 g	125	12	60,4 g me_3SiF 0,6 g NH_3	32,4 g py	13,9 g†
38,5 g	43,3 g	125	3	20,2 g me_3SiF	14,7 g py 19,9 g $(me_3Si)_2NH$ 7,1 g III 3,0 g IV 3,0 g V	12,8 g $F_4Si(py)_2$ 1 g††
$F_4Si(NH_3)_2$ 13,8 g	$(-me_2SiNH-)_3$ 18,3 g	140	12	14,6 g me_2SiF_2 + NH_3	2,7 g I 1,3 g II 1 g $(me_2SiNH)_3$	11,0 g $[F_2SiNH]_x$ 0,4 g $F_4Si(NH_3)_2$
$F_4Si(NH_3)_2$ 13,8 g	$(-me_2SiNH-)_4$ 14,6 g	160	3	9,8 g me_2SiF_2 + NH_3	4,8 g I 1,1 g II	7,5 g $[F_2SiNH]_x$ 3,0 g $F_4Si(NH_3)_2$
$F_4Si(N_2H_4)_2$ 33,6 g	$(-me_2SiNH-)_3$ 21,9 g	130	3	8,3 g me_2SiF_2	7,9 g I 9,8 g II 12,6 g N_2H_4	15,9 g $[F_2SiNH]_x$

* Gef. C 5,9, H 2,3, N 11,0, Si 44,6.

** Gef. C 8,7, H 4,0, N 19,9, Si 26,3.

*** Destillationsrückstand: Gef. C 19,1, H 5,2, N 17,6, Si 39,6.

† Destillationsrückstand bei mehreren Ansätzen unter nur wenig variierten Bedingungen: Gef. C 7,0 bis 11,6, H 2,1 bis 3,6, N 20,0 bis 24,0, Si 39,4 bis 43,9.

†† Destillationsrückstand: Gef. C 13,9, H 3,8, Si 40,1.

Verschiebungen und ^1H — ^{19}F -Kopplungskonstanten sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Bemerkenswert ist die bei III über 5 Bindungen hinweg reichende Spin—Spin-Kopplung von 0,9 Hz, die den 0,75 Hz im $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSiF}_3$ ²¹ entspricht. Die $^1\text{HCSi}^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten in I und II liegen mit 5,8 bzw. 6,0 Hz in der gleichen Größenordnung wie bei $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{F}$ (8,3 Hz)²².

Die für das FSiNHSi -Skelett charakteristischen Gerüstschwingungen der Verbindungen I bis V im IR-Spektrum sind in Tab. 3 niedergelegt. Als Folge mehrerer SiNSi -Baueinheiten spalten die SiN -Brückenschwingungen in II, III und V mehrfach auf. Allgemein sind sie gegenüber den ausschließlich Methyl-Liganden tragenden Silazanen zu größeren Wellenzahlen hin verschoben. Eine ausführliche IR- und Raman-spektroskopische Interpretation für I ist bereits an anderer Stelle erfolgt²³.

Experimentelles

Die *Ausgangssubstanzen* $\text{F}_4\text{Si}(\text{NH}_3)_2$ ¹³, $\text{F}_4\text{Si}(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ ¹⁰, $\text{F}_4\text{Si}(\text{Nme}_3)$ ²⁴ und $\text{F}_4\text{Si}(\text{py})_2$ ^{25, 26} wurden ebenso wie das noch nicht beschriebene $\text{F}_4\text{Si}(\text{NH}_2\text{me})_2$ (VI) durch Einleiten von SiF_4 , das in einer Stahlflasche zur Verfügung stand, in eine petroläther. Lösung des Amins dargestellt. Hexamethyldisilazan, Heptamethyldisilazan, Hexamethylcyclotrisilazan und Oktamethylcyclotetrasilazan standen aus anderen Arbeitsrichtungen unseres Laboratoriums zur Verfügung.

Siliciumtetrafluorid-2-Methylamin (VI) ließ sich durch Sublimation (70—100°/1 Torr) reinigen. Seine Eigenschaften entsprechen denen des $\text{F}_4\text{Si}(\text{NH}_3)_2$.

Die *Analysen* der Verbindungen I bis III und V bis VII sind der Tab. 4 zu entnehmen. Sie waren durch die Anwesenheit der FSi -Gruppen nicht mit der gewohnten Genauigkeit durchführbar.

Bei allen *Reaktionen* wurden die feingepulverten F_4Si -Addukte mit den Silazanen in Substanz zur Reaktion gebracht, gasförmige Reaktionsprodukte kondensiert und spektroskopisch identifiziert, leichtflüchtige im Vak. abgezogen, schwerer flüchtige aus dem Rückstand mit *PÄ* extrahiert und schließlich durch Vakuumdestillation über eine Widmerkolonne oder durch präparative Gaschromatographie gereinigt. Über die Umsetzungen in ihren Einzelheiten orientiert Tab. 5.

²¹ U. Wannagat, K. Behmel und H. Bürger, Chem. Ber. **97**, 2029 (1964).

²² E. A. V. Ebsworth und S. Frankiss, Trans. Faraday Soc. **59**, 1518 (1963).

²³ H. Bürger, Mh. Chem. **97**, 869 (1966).

²⁴ C. J. Wilkins und D. K. Grant, J. chem. Soc. [London] **1953**, 927.

²⁵ U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss und K. G. Knauff, Z. anorg. allgem. Chem. **277**, 73 (1954).

²⁶ I. R. Beattie und M. Webster, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3672.

Spektren: Alle ^1H -NMR-Spektren wurden an etwa 30proz. Lösungen der Substanzen in CCl_4 mit einem Varian A 60-Kernresonanzspektrometer aufgenommen. Die IR-Spektren registrierte ein Perkin-Elmer-221-Gerät im Gitter/ NaCl -Bereich, bei I und II daneben im CsBr -Bereich.

Unser Dank gilt Herrn Prof. *H. Jonas*, Leverkusen, für die Überlassung von Trimethylchlorsilan und Dimethyldichlorsilan, Herrn Dr. *H. Scherb*, Kali-Chemie, Hannover, für die Bereitstellung einer SiF_4 -Stahlflasche, Herrn Dr. *P. Geymayer*, zuvor Harvard-University, für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium an *H. B.*