

Weitere Darstellungsverfahren für Fluorsilylamine

(Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
70. Mitt.¹⁾)

Von

U. Wannagat², H. Bürger³ und F. Höfler³

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

(Eingegangen am 9. Januar 1968)

Fluorsilylamine konnten a) durch Umsetzung von Siliciumtetrafluorid mit Lithiumdialkylamiden gemäß $(n/2 + 1) \text{SiF}_4 + n \text{LiNR}_2 \rightarrow \text{F}_{4-n} \text{Si}(\text{NR}_2)_n + n/2 \text{Li}_2\text{SiF}_6$ ($n = 2, 3$; R = *et*, *ph*⁴) und b) durch Spaltung von Cyclosilazanen mit äther. Fluorwasserstoff oder mit festem NH_4F nach $(\text{me}_2\text{SiNH})_3 + n \text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{F}(\text{me}_2\text{SiNH})_{3-n/2}\text{me}_2\text{SiF} + (n/2 - 1) \text{me}_2\text{SiF}_2 + 3/2 n \text{NH}_3$ ($n = 2, 4, 6$) dargestellt werden.

Fluorsilylamine were prepared a) by reaction of SiF_4 with lithium dialkylamides and b) by cleavage of cyclosilazanes with hydrogen fluoride in ether or with solid NH_4F according to the above equations.

Siliciumtetrafluorid reagiert im Gegensatz zu den übrigen Siliciumhalogeniden mit Aminen nicht unter Substitution, sondern nur unter Addition. Fluorsilylamine ließen sich somit auf dem üblichen Weg zur Darstellung von Halogensilylaminen nicht gewinnen. Wir untersuchten daher erneut die Substitutionsreaktionen des Siliciumtetrafluorids mit metallierten Aminen, nachdem uns bereits früher die Umsetzung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid geglückt war⁵:

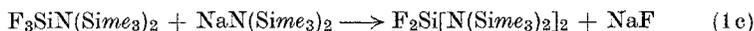
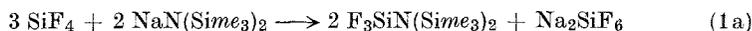
¹ 69. Mitt.: U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. **99**, 1186 (1968).

² Sonderdrucke über U. W., D-33 Braunschweig, Poekelsstr. 4; Institut für Anorg. Chem. der Techn. Universität.

³ Mit Auszügen aus der Dissertation F. Höfler, Techn. Hochschule Graz, 1967.

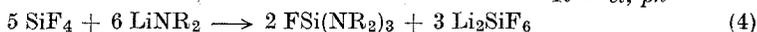
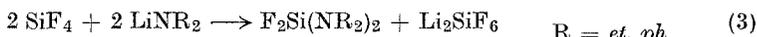
⁴ *me* = Methyl-, *et* = Äthyl-, *ph* = Phenyl-.

⁵ U. Wannagat, K. Behmel und H. Bürger, Chem. Ber. **97**, 2029 (1964).

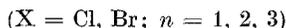


Mit NaNH_2 oder Li_3N setzte sich SiF_4 weder in Benzol, Tetrahydrofuran noch Diglyme um. Die Ursache dürfte in der Oberflächenbeschaffenheit der in Suspension eingesetzten Festkörper bzw. im Fehlen geeigneter „Startbedingungen“ — wie z. B. in der erfolgreichen Reaktion von NaNH_2 mit Trimethylchlorsilan⁶ — liegen.

Durch Einleiten von Siliciumtetrafluorid in eine gekühlte Lösung (0 bis -30°) von Lithiumdiäthylamid bildeten sich dagegen in hoher Gesamtausbeute nebeneinander Bis(diäthylamino)difluorsilan und Tris(diäthylamino)fluorsilan. Ebenso ließ sich mit Lithiumdiphenylamid Bis(diphenylamino)difluorsilan gewinnen, während es nicht gelang, das nebenbei entstehende Tris(diphenylamino)fluorsilan rein zu isolieren.



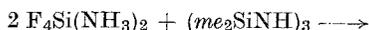
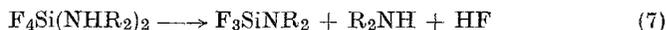
Die einfachsten Vertreter dieser Substanzklasse hatte *Große-Ruyken*⁷ aus den nicht so leicht zugänglichen Fluorchlor- und -bromsilanen mit Dimethylamin synthetisiert:



Einen weiteren Weg zu Fluorsilylaminen wies *MacDiarmid*⁸ durch die unter Druck verlaufenden Reaktionen



Auch Siliciumtetrafluorid—Amin-Addukte eigneten sich als Ausgangspräparate für Fluorsilylamine, sei es durch Dehydrohalogenierung nach *Aylett*⁹, sei es durch ihre Umsetzungen mit Oligo- und Cyclosilazanen^{10, 11}:



⁶ U. Wannagat und G. Schreiner, Mh. Chem. **95**, 46 (1964).

⁷ H. Große-Ruyken und R. Kleesaat, Z. anorg. allgem. Chem. **308**, 122 (1961).

⁸ J. J. Mosconi und A. G. MacDiarmid, Chem. Commun. **1965**, 307.

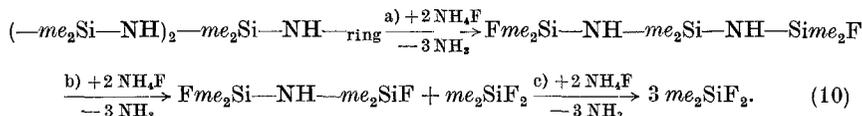
⁹ M. Allan, B. J. Aylett und I. A. Ellis, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 261 (1966).

¹⁰ U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. **76**, 497 (1964).

¹¹ U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. (im Druck)¹.

Einen weiteren neuen Weg zur Darstellung von Fluorsilylaminen erkannten wir in der partiellen Aufspaltung von Cyclosilazanen mit Fluorwasserstoff, oder günstiger noch mit Ammoniumfluorid, in Anlehnung an bereits früher durchgeführte Cyclosilazanspaltungen mit Alkoholen¹², Phenolen¹³ oder den Halogenwasserstoffen HCl, HBr und HJ^{14, 15}.

Bei der Spaltung der Cyclosilazane mit ätherischem Fluorwasserstoff wird NH₃ in Freiheit gesetzt und sofort von überschüssigem HF als NH₄F gebunden. Es ist somit schwierig, die stöchiometrischen Mengen an HF richtig einzusetzen. Da NH₄F bereits unterhalb 100° dissoziiert, bleibt eine Weiterspaltung über erwünschte Zwischenstufen hinaus nur bei Einhaltung von Reaktionstemperaturen unterhalb —20° aus. Experimentell einfacher ist es daher, das Cyclosilazan von vornherein mit feingepulvertem NH₄F auf 50—60° zu erwärmen und bei dieser Temperatur bis zu dessen Aufzehrung zu halten.



Bei all diesen Versuchen blieben allerdings auch bei stöchiometrischen Ansätzen nach Rk. (10a + b) die 1,3-Difluordisilazanausbeuten gering, es überwogen die Bildung des — über Rk. 10a entstanden — 1,5-Difluorhexamethyltrisilazans wie des — über Rk. 10b, c resultierenden — Dimethyldifluorsilans. Der Anteil an nichtflüchtigen Rückständen war stets sehr gering. Offensichtlich wird hierbei das primär aus dem Cyclotrisilazan entstehende 1,5-Difluortrisilazan über das 1,3-Difluordisilazan hinweg zum Dimethyldifluorsilan — seiner Bildung vergleichbar schnell — abgebaut, die zur Darstellung des 1,3-Difluordisilazans benötigte stöchiometrische NH₄F- (bzw. HF-)Menge auf die weiteren Reaktionsschritte (10b und c) verteilt.

Tabelle 1. Fluorsilylaminenausbeuten bei Cyclosilazanspaltungen

| Ausgangssubstanzen | % 1,3-Difluor-tetramethyl-disilazan | % 1,5-Difluor-hexamethyl-trisilazan | % Difluor-dimethyl-silan |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| (me ₂ SiNH) ₃ /4,5 HF | 21,7 | 35,0 | 43,3 |
| (me ₂ SiNH) ₃ /3 NH ₄ F | 8,6 | 54,8 | 36,6 |
| | 13,3 | 48,0 | 38,7 |
| (me ₂ SiNH) ₄ /4 NH ₄ F | 16,1 | 19,1 | 64,8 |

¹² U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymayer, Mh. Chem. **95**, 801 (1964).

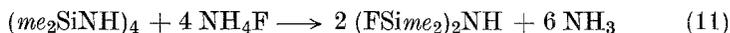
¹³ U. Wannagat, P. Geymayer und E. Bogusch, Mh. Chem. **96**, 585 (1965).

¹⁴ U. Wannagat, Angew. Chem. **77**, 626 (1965).

¹⁵ U. Wannagat, J. pure appl. Chem. **13**, 263 (1966).

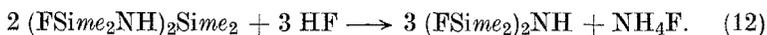
Die Spaltungen verlaufen diffizil. Selbst geringe Änderungen in der Menge des Lösungsmittels, der Erhitzungsgeschwindigkeit, der Korngröße des NH_4F oder der Rührgeschwindigkeit führen zu stark abweichenden Ergebnissen in der Ausbeuteverteilung der Reaktionsprodukte.

Der Achtring des Oktamethylcyclotetrasilazans wird von NH_4F langsamer abgebaut als der Sechsring des Hexamethylcyclotrisilazans. Bei einem molaren Reaktionsansatz 1 : 4, einer stöchiometrischen Reaktion



entsprechend, bleiben 20% des eingesetzten Cyclotetrasilazans unangegriffen.

Das im Verlaufe der Cyclosilazanspaltungsreaktionen nur in mäßiger Ausbeute entstehende 1,3-Difluortetramethyldisilazan läßt sich aus dem Hauptprodukt (1,5-Difluorhexamethyltrisilazan) durch gezielten Abbau mit ätherischem HF bei niedrigen Temperaturen anreichern:



Während Dimethyldichlorsilan Cyclosilazane mit hohen Ausbeuten in α,ω -Dichlorologosilazane überführt^{14, 15}, ließen sich mit Dimethyldifluorsilan unter analogen Bedingungen keine entsprechenden Umsetzungen beobachten.

Experimenteller Teil

Bis(diäthylamino)difluorsilan und Tris(diäthylamino)fluorsilan

Beim Metallieren von 36,7 g (0,5 Mol) Diäthylamin in 150 g $P\ddot{A}$ mit 160 g (0,5 Mol) Butyllithium-Lösung in Hexan fiel ein gelblicher Niederschlag von LiNet_2 . Langsames Einleiten von SiF_4 in die Suspension ließ die Lösung in exothermer Reaktion durch Entstehen schleimiger Abscheidungen von Lithiumfluorid und -hexafluorsilikat viskos werden. Nach Aufhören der SiF_4 -Absorption wurde die Mischung kurz erwärmt, wodurch sich der Niederschlag in filtrierbarer Form absetzte (37 g). Aus dem Filtrat ergaben sich nach mehrfacher fraktionierter Destillation neben 1,5 g Vorlauf und 5 g Rückstand 17,6 g (0,084 Mol; 33,6%) Bis(diäthylamino)difluorsilan, sowie 26,2 g (0,1 Mol; 60%) Tris(diäthylamino)fluorsilan. Das erstere siedet bei $165^\circ/722$ bzw. $61^\circ/14$ Torr. Mit n_D^{20} 1,3950 und D_4^{20} 0,9558 ergeben sich die Molrefraktionen nach *Lorenz—Lorentz* zu 52,76 (ber. 53,02) und nach *Eisenlohr* zu 293,44 (ber. 294,14).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}$: %C ber. 45,69, gef. 45,56; %H ber. 9,59, gef. 9,55; %N ber. 13,32, gef. 13,00; %Si ber. 13,33, gef. 13,61; Molgew. ber. 210,35, gef. 205.

Die farblose Flüssigkeit ist hydrolyseempfindlich und hat unangenehmen Geruch. Für das im NaCl-Bereich aufgenommene IR-Spektrum sind der großen Zahl der Substituenten- und Gerüstschwingungen wegen Zuordnungen schwierig. Die beiden νSiN_2 werden zwischen 680 und 850, die νSiF_2 (bzw. νSiF) bei 840—940 cm^{-1} erwartet: 2972 sst, 2934 st, 2895 Sch, 2873 st, 1465 m, 1452 m, 1373 st, 1342 m, 1289 s, 1213 sst, 1168 sst, 1102 m, 1062 Sch, 1048 sst, 960 st, 950 st, 920 s, 896 st, 852 sst, 798 m, 750 Sch, 718 st (sst sehr stark, st stark, m mittel, s schwach, Sch Schulter).

Für die allgemeinen und spektroskopischen Aspekte des Tris(diäthylamino)fluorsilans ergeben sich analoge Aussagen. Sdp. $61^{\circ}/0,6$ Torr, n_D^{20} 1,4242, D_4^{20} 0,8969, MR_L gef. 74,99, ber. 75,63; MR_E gef. 375,25, ber. 376,69; Analyse: $C_{12}H_{30}FN_3Si$ %C ber. 54,70, gef. 54,46; %H ber. 11,48, gef. 11,18; %Si ber. 10,65, gef. 10,80; Molgew. ber. 263,48, gef. 263. IR-Spektrum: 2962 sst, 2930 st, 2910 Sch, 2865 st, 1461 m, 1448 s, 1382 st, 1350 m, 1300 s, 1265 ss, 1241 Sch, 1218 sst, 1180 sst, 1121 Sch, 1101 st, 1078 ss, 1060 ss, 1035 sst, 990 ss, 943 st, 914 s, 896 ss, 848 st, 836 mSch, 792 st, 730 ss, 705 st.

Bis(diphenylamino)difluorsilan:

Die Metallierung von 42,3 g (0,25 Mol) Diphenylamin in 200 ml Benzol mit 80 g (0,25 Mol) Butyllithium in Hexan führte zu grünbrauner Lösung und grauem Niederschlag, die sich beim Einleiten von SiF_4 unter starkem Rühren bis zum Aufhören der Absorption schwarz verfärbten. Der abfiltrierte Li_2SiF_6 -Niederschlag (30 g) war dunkelgrün verfärbt und enthielt auch nach mehrfachen Auswaschen noch geringe Mengen an Diphenylamin. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel folgten bei 10 Torr und $180-185^{\circ}$ 6 g unumgesetztes Diphenylamin, danach bei 0,1 Torr und $180-210^{\circ}$ 10 g (0,025 Mol; 20%) rohes Bis(diphenylamino)difluorsilan, das bei erneuter Destillation als honiggelbes, hydrolyse- und oxydationsempfindliches Öl anfiel. Sdp._{0,1} 192° , n_D^{20} 1,6004, D_4^{20} 1,1946, MR_L gef. 115,33, ber. 114,38, MR_E gef. 644,19, ber. 639,22; Analyse: $C_{24}H_{20}F_2N_2Si$ %C ber. 71,62, gef. 71,17; %H ber. 5,01, gef. 5,19; %N ber. 6,96, gef. 6,86; %Si ber. 6,98, gef. 6,87; Molgew. ber. 402,52, gef. 384. IR-Spektrum: 3063 m, 3048 m, 2958 s, 2930 s, 2871 s, 1600 sst, 1590 sst, 1512 sst, 1490 sst, 1450 st, 1375 ss, 1330 m, 1305 m, 1275 Sch, 1250 sst, 1210 sst, 1170 ss, 1153 s, 1100 Sch, 1078 st, 1040 sst, 1018 st, 997 st, 930 st, 910 m, 877 st, 853 sst, 752 sst, 710 m, 692 sst.

Der Destillationsrückstand (30 g) der Rohfraktionierung bestand aus unreinem Tris(diphenylamino)fluorsilan. $C_{36}H_{30}FN_3Si$: %C ber. 78,36, gef. 72,7; %H ber. 5,48, gef. 5,4; %N ber. 7,62, gef. 7,1; %Si ber. 5,09, gef. 4,7. Er konnte weder destillativ gereinigt noch zur Kristallisation gebracht werden.

1,3-Difluortetramethyl-disilazan (DTD) und 1,5-Difluorhexamethyl-trisilazan (DHT)

a) Es wurden 105 ml einer äther. HF-Lösung (0,45 Mol) langsam zu 21,9 g (0,1 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan in 200 ml *PÄ* bei -60° zugetropft, der weiße, flockige Niederschlag von $NH_4F \cdot n HF$ (5,3 g) unter Luftabschluß möglichst schnell abfiltriert und der nach Vertreiben des Dimethyldifluorsilans (43%), des NH_3 und des Lösungsmittels verbleibende Rückstand fraktioniert destilliert. Es ließen sich 5,5 g (0,033 Mol; 22%) *DTD* und 8,5 g (0,035 Mol; 35%) *DHT* isolieren. 2 g verblieben als brauner Rückstand.

b) Ließ man nach Beendigung des Zutropfens der äther. HF-Lösung das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen, so erfolgte eine nahezu vollständige Auflösung des primär gebildeten Niederschlags unter gleichzeitiger Gasentwicklung. Bei gleichen Ausgangsmengen wie a) fielen bei dieser Methode nur 0,4 g NH_4F , 2,7 g *DTD* und 1,7 g polymerer Rückstand an; die überwiegende Menge des Cyclotrisilazans war bis zum Difluordimethylsilan abgebaut worden.

c) Mehrstündiges Erhitzen von 100,3 g (0,457 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan in *PÄ* (oder auch ohne Lösungsmittel) mit 50,7 g (1,371 Mol)

feingepulvertem NH_4F auf 50° ergab unter Freisetzen von NH_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ nach fraktionierter Destillation 10 g (0,059 Mol; 9%) *DTD* und 60,8 g (0,25 Mol; 55%) *DHT*.

d) Eine Lösung von 75 g (0,256 Mol) Oktamethylecyclo-tetrasilazan in 75 g *PÄ* wurde mit 38 g (1,02 Mol) feingepulvertem NH_4F bis zum Verschwinden des NH_4F unter Rückfluß gehalten. NH_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ entwichen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation ergab 14 g (0,083 Mol; 16,1%) *DTD* und 15,8 g (0,065 Mol; 19,1%) *DHT* neben 11 g an unumgesetztem Oktamethylecyclo-tetrasilazan und 5 g öligem Rückstand.

Zur Reinigung wurden das 1,3-Difluortetramethyl-disilazan (Sdp.₇₄₅ 118°) und das 1,5-Difluorhexamethyl-trisilazan (Sdp.₁₃ 73°) der präparativen Gaschromatographie unterworfen. Über die physikalischen (n_{D}^{20} , D_4^{20} , MR_{L} , MR_{E} , IR- und NMR-Spektren) und analytischen Daten siehe^{1, 16} (Tabellen).

Bei längerem Stehen an feuchter Luft wandelt sich das *DTD* unter NH_3 -Entwicklung nahezu quantitativ in das 1,3-Difluortetramethyl-disiloxan um. Die farblose, stechend riechende Flüssigkeit besitzt nach gaschromatographischer Reinigung den Sdp.₇₄₅ $83-84^\circ$ und den Brechungsindex n_{D}^{20} 1,3377. Analyse: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{F}_2\text{OSi}_2$; Molgew. ber. 170,24, gef. 181; %C ber. 28,25, gef. 30,9; %H ber. 7,06, gef. 7,10; %Si ber. 32,93, gef. 32,33.

3,3-Difluor-2,4-bis(trimethylsilyl)-hexamethyl-trisilazan (= Di[bis(trimethylsilyl)amino]difluorsilan)

Über die Darstellung dieser Verbindung wurde bereits an anderer Stelle berichtet^{5, 10}. Hier seien nur die Darstellungsvorschrift sowie die physikalischen und spektroskopischen Daten nachgetragen. (Vgl. Gl. 1c.) Durch 3stdg. Rückflußerhitzen von 6,1 g (0,025 Mol) Bis(trimethylsilyl)-trifluorsilylamin⁵ mit 4,55 g (0,025 Mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 25 ml Toluol, Filtrieren des NaF , Waschen mit *PÄ* und fraktionierte Destillation fielen 6,5 g (67%) 3,3-Difluor-2,4-bis(trimethylsilyl)hexamethyl-trisilazan an. Es siedet bei $72-73^\circ/0,2$ Torr und besitzt n_{D}^{20} 1,4511, D_4^{20} 0,993; MR_{L} ber. 107,82, gef. 104,92; MR_{E} ber. 550,22, gef. 561,37. Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_5$; %C ber. 37,26, gef. 37,30; %H ber. 9,28, gef. 9,23; %N ber. 7,24, gef. 7,19. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: τ SiCH_3 9,79 (Singulett). IR-Spektrum: 2957 st und 2901 m (ν CH), 1440 s und 1410 s (δ_{as} CH_3), 1277 m und 1264 sst (δ_{s} CH_3), 987 sst (ν_{as} SiNSi), 917 sst und 905 stSch (ν SiF). Die Verbindung wird nicht von verd. Schwefelsäure, sondern erst von methanol. HCl in der Siedehitze aufgeschlossen.

Die Diskrepanz zwischen den aus den Bindungsincrementen berechneten und den aus n_{D}^{20} bzw. D_4^{20} ermittelten Werten für die Molrefraktionen MR_{L} und MR_{E} veranlaßte uns, diese Daten an einer neu dargestellten Substanzprobe zu überprüfen.

Wir erhielten in analoger Ausbeute eine Verbindung mit folgenden physikalischen Daten und Analysen:

| | | |
|--|------------------|-----------------------------|
| n_{D}^{20} 1,4511 | D_4^{20} 0,988 | MR_{L} gef. 105,45 |
| gef. 37,50 % C, 9,00 % H, 35,80 % Si (ber. 36,30 %), | | |
| 7,17 % N, Molgew. 375 (ber. 386,86). | | |

¹⁶ U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, J. organomet. Chem. 7, 203 (1967).

Das mit einem Varian HA 60-Gerät an einer 20-proz. Lösung in CCl_4 überprüfte ^1H -NMR-Spektrum zeigte bei hoher Auflösung die auf Grund der spin-spin-Kopplung mit der SiF_2 -Gruppe erwartete Tripletstruktur mit $J \text{ } ^1\text{HCSiNSi}^{19}\text{F} = 0,75 \pm 0,05 \text{ Hz}$. Die n_{D}^{20} -Werte von Lösungen der Substanz in Benzol ergaben keine Anomalien, sondern eine praktisch lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten bestehen keine Zweifel an der Struktur der Verbindung $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$. Die Abweichung der berechneten Molrefraktionen von den experimentellen Werten scheint auf spezifische Eigenschaften der Substanz zurückzugehen.

Trifluorsilyl-triäthylsilyl-amin

(Vgl. Gl. 2). SiF_4 wurde bis zur Sättigung in eine Lösung von 11 g (0,08 Mol) Lithiumtriäthylsilylamid¹⁷ in 100 ml $P\dot{A}$ (35/40°) bei -60° eingeleitet. Nach Erwärmen auf Raumtemp., Filtrieren des überwiegend aus Li_2SiF_6 bestehenden Niederschlags und fraktionierter Destillation fielen neben höhersiedenden C-, H- und N-reicheren Fraktionen rund 5 g (0,023 Mol; 29%) an Trifluorsilyl-triäthylsilyl-amin an. Sdp.₇₄₈ 133° , n_{D}^{20} 1,3760, MR_{E} ber. 297,56, gef. 296,34. Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NSi}_2$. %C ber. 33,46, gef. 33,60; %H ber. 7,49, gef. 7,18; %N ber. 6,50, gef. 6,02; %Si ber. 26,08, gef. 26,17.

¹⁷ U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. anorg. allgem. Chem. **308**, 337 (1961).