

Synthese neuer Aminofluorsilane, sowie Alkoxylierung von Bis(trimethylsilyl)-amino-fluorsilanen

4. Mitt.* über Silicium—Stickstoff—Fluor-Verbindungen

Von

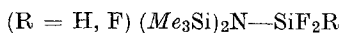
Uwe Klingebiel, Dietrich Fischer und Anton Meller

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Bundesrepublik Deutschland

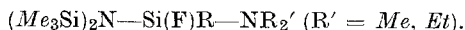
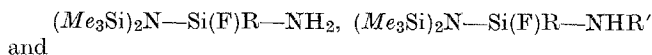
(Eingegangen am 18. Dezember 1974)

*Syntheses of New Aminofluorosilanes and Alkoxylation
of [Bis(trimethylsilyl)amino]-fluorosilanes*

The reaction of aminofluorsilanes of the type

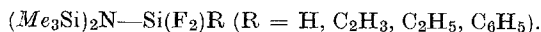


with two moles of ammonia, or of a mono- or dialkylamine, yields the corresponding amino-compounds, e.g.



Analogous products are obtained by reaction of the amino-fluorosilanes with lithium salts of amines with bulky organic substituents in a 1 : 1 molar ratio.

Alkoxy- and aryloxyaminofluorosilanes are prepared by the reaction of sodium alcoholates and sodium phenolate with



The i.r., mass-, 1H - and ^{19}F -NMR spectra of the above compounds are reported.

Einleitung

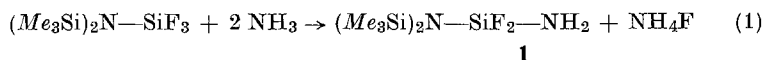
Über Aminverbindungen der Siliciumfluoride ist bisher noch wenig bekannt. Siliciumtetrafluorid reagiert mit Aminen unter Addition^{1, 2}.

* 1. Mitt.: Chem. Ber. **108**, 155, 1975; 2. Mitt.: J. Organometal. Chem. **85**, 141, 1975; 3. Mitt.: J. Organometal. Chem., im Druck.

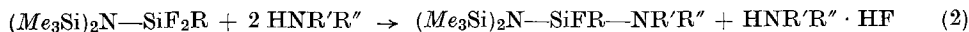
Mosconi und *MacDiarmid*³ gelang jedoch in einer Drucksynthese die Darstellung von Siliciumfluoraminen aus SiF_4 und Silylaminen. Relativ glatt verlaufen Umsetzungen von Siliciumfluoriden mit den Lithiumsalzen der Amine⁴ bzw. der Silylamine^{5, 6, 7, 8}.

Organosilicium-Derivate des Ammoniaks, z. B. R_3SiNH_2 , sind schwer zugänglich, da diese Verbindungen erst bei stark raumfüllenden Liganden thermisch stabil werden^{9, 10, 11}.

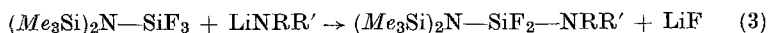
Im Zuge von Untersuchungen über das Reaktionsverhalten der Silicium—Fluor-Verbindungen mit Aminen und deren Lithiumsalzen gelang in der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-trifluorsilylamin mit Ammoniak in Äther die Isolierung von **1**, Gl. (1).



Analoge Substitutionsreaktionen der Siliciumfluorsilylamine sind mit primären und sekundären Aminen, Gl. (2), sowie mit Lithiumsalzen der Amine durchführbar, Gl. (3).

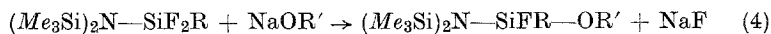


	R	R'	R''
2	F	H	CH_3
3	F	CH_3	CH_3
4	H	H	CH_3
5	H	CH_3	CH_3
6	H	C_2H_5	C_2H_5



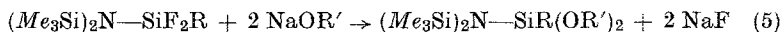
	R	R'
7	<i>i</i> - C_4H_9	<i>i</i> - C_4H_9
8	H	<i>t</i> - C_4H_9
9	Me_3Si	<i>t</i> - C_4H_9

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten und Natriumphenolat zeigen die Aminofluorsilane ein gleiches Reaktionsverhalten wie andere Siliciumhalogenverbindungen¹²⁻¹⁶. Nach Gl. (4) erfolgt unter NaF -Abspaltung die Bildung von Alkoxy- bzw. Phenoxyaminofluorsilanen.



	R	R'
10	H	CH ₃
11	H	C ₂ H ₅
12	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇
13	C ₂ H ₃	CH ₃
14	C ₂ H ₃	C ₂ H ₅
15	C ₂ H ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇
16	C ₂ H ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇
17	C ₂ H ₃	C ₆ H ₅
18	C ₂ H ₅	CH ₃
19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
20	C ₆ H ₅	CH ₃
21	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅

Bei kleineren Resten R ist auf Grund der geringeren sterischen Hinderung auch eine Disubstitution möglich, Gl. (5).



	R	R'
22	F	CH ₃
23	H	CH ₃

Die dargestellten Aminofluorsilane, sowie die Alkoxy- und Phenoxyaminofluorsilane sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, die in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit langsam hydrolysieren. Die NH₂-substituierte Verbindung spaltet bei längerem Aufbewahren Ammoniak ab. Mit organischen Lösungsmitteln sind alle Produkte gut mischbar. Tab. 1 zeigt Ausbeuten und Siedepunkte der dargestellten Verbindungen.

Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von **1** zeigt für die NH₂-Valenzschwingungen zwei scharfe Banden bei 3500 cm⁻¹ und 3425 cm⁻¹. Die NH₂-Deformationsschwingung ist bei 1540 zu beobachten. In den NHR-Verbindungen **2**, **4** und **8** liegt die NH-Valenzbande zwischen 3400 und 3460 cm⁻¹. Die SiH-Valenzschwingung liegt in den Verbindungen **4–6**, **10–12** und **23** im Bereich von 2195 bis 2250 cm⁻¹. Weitere

charakteristische Schwingungen, die in den dargestellten Verbindungen relativ lagekonstant auftreten, sind wie folgt zuzuordnen:

Um 2960 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, 2900 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$, 1440 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 1255 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 1100 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si—O—C})$, 1000 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si—N—Si})$, 930 cm^{-1} $\nu(\text{SiF})$, 680 cm^{-1} , 645 cm^{-1} und 620 cm^{-1} $\nu(\text{Si—C})$.

Tabelle 1. *Ausbeuten und Siedepunkte der Verbindungen*
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N—SiF}_2\text{—NH}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N—SiFR—NR'R'}$,
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N—SiFR—OR'}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N—SiR(OR')}_2$

Verbindung	Ausb., %	Sdp., °C/mm Hg
1	20	75/13
2	65	81/14
3	70	80/14
4	25	90/20
5	28	74/10
6	34	70/11
7	90	64/0,01
8	90	49/0,01
9	90	65/0,01
10	55	81/11
11	60	86/17
12	60	137/20
13	70	48/0,1
14	70	53/0,1
15	65	88/0,01
16	65	44/0,01
17	60	71/0,001
18	70	91/14
19	65	149/11
20	50	74/0,01
21	45	84/0,01
22	50	82/14
23	45	81/11

Die NMR-Spektren zeigen die zu erwartenden chemischen Verschiebungen und Multipletts. Die den Spektren zu entnehmenden Parameter sind in Tab. 2 aufgeführt.

In 1, 2 und 4 ist auf Grund der Lage der $^1\text{H-NH}$ -Resonanzsignale sowie der scharfen $\nu(\text{NH})$ -IR-Absorptionen die bei entsprechend aufgebauten Verbindungen des Nachbarlements Phosphor zu beobachtende Wasserstoffbrücken-Bindung auszuschließen:

a) Die Verbindungen wurden als 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 vermessen;

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$ und Kopplungskonstanten J_{HF} der dargestellten Verbindungen.^a

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^b	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm] ^c	J_{HF} , Hz
1	— 0,23 Si(CH ₃) ₃ — 1,4 SiNH ₂	— 35,7	0,9 F ₂ SiNSiCH ₃
2	— 0,23 Si(CH ₃) ₃ — 1,1 SiNH — 2,58 NCH ₃	— 31,3	0,9 F ₂ SiNSiCH ₃ 1,0 F ₂ SiNCH ₃ d
3	— 0,23 Si(CH ₃) ₃ — 2,57 N(CH ₃)	— 29,7	0,9 F ₂ SiNSiCH ₃ 1,4 F ₂ SiNCH ₃
4	— 0,21 Si(CH ₃) ₃ — 1,2 SiNH — 2,53 NCH ₃ — 4,58 SiH	— 34,0	0,8 FSiNSiCH ₃ 1,8 FSiNCH ₃ d 86,0 FSiH
5	— 0,20 Si(CH ₃) ₃ — 2,52 NCH ₃ — 4,47 SiH	— 32,7	0,8 FSiNSiCH ₃ 2,3 FSiNCH ₃ 86,0 FSiH
6	— 0,25 Si(CH ₃) ₃ — 1,1 NCH ₃ — 2,89 NCH ₂	— 36,8	0,7 FSiNSiCH ₃ 1,3 FSiNCH ₂ 87,4 FSiH d
7	— 0,24 Si(CH ₃) ₃ — 0,9 C(CH ₃) ₂ — 1,8 HCCH ₃ — 2,6 NCH ₂	— 33,0	0,9 F ₂ SiNSiCH ₃ d 1,3 F ₂ SiNCH ₂
8	— 0,22 Si(CH ₃) ₃ — 1,2 CCH ₃	— 38,8	0,8 F ₂ SiNSiCH ₃ 0,6 F ₂ NCCCH ₃
9	— 0,26 N(SiMe ₃) ₂ — 0,29 NSiMe ₃ — 1,4 NCM ₃	— 51,3	0,7 F ₂ SiN(SiMe ₃) ₂ 1,0 F ₂ SiNSiMe ₃ 1,1 F ₂ SiNCM ₃
10	— 0,16 Si(CH ₃) ₃ — 3,42 OCH ₃ — 5,1 SiH	— 32,9	0,9 FSiNSiCH ₃ 87,0 FSiH
11	— 0,22 Si(CH ₃) ₃ — 1,23 CH ₃ — 3,82 OCH ₂	— 34,4	0,6 FSiNSiCH ₃ d 85,0 FSiH

^a gesätt. Lösung in CH₂Cl₂.

^b interner Standard TMS.

^c interner Standard C₆F₆.

^d ³J_{HH} 6,5 — 7 Hz.

^e komplexes Multipllett.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbindung	δ ^1H [ppm] ^b	δ ^{19}F [ppm] ^c	J_{HF} , Hz
12	— 0,22 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 34,4	0,7 FSiNSiCH_3
	— 0,93 CH_3		d
	— 1,54 CH_2		87,0 FSiH
	— 3,67 OCH_2		
	— 5,2 SiH		
13	— 0,22 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 33,6	0,9 FSiNSiCH_3
	— 3,53 OCH_3		
	— 6,02 CHCH_2		
14	— 0,21 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 35,3	1,0 FSiNSiCH_3
	— 1,22 CH_3		d
	— 3,80 OCH_2		
	— 6,02 CHCH_2		
15	— 0,21 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 35,1	0,9 FSiNSiCH_3
	— 0,93 CH_3		d
	— 1,59 CH_2		
	— 3,71 OCH_2		
	— 6,00 CHCH_2		
16	— 0,22 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 36,8	1,0 FSiNSiCH_3
	— 4,27 OCH		
	— 1,22 CCH_3		d
	— 6,00 CHCH_2		
17	— 0,26 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 38,6	1,0 FSiNSiCH_3
	— 6,08 CHCH_2		
	— 7,05 OC_6H_5		
18	— 0,21 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 32,7	1,1 FSiNSiCH_3
	— 1,1/— 0,6 SiC_2H_5		e FSiC_2H_5
	— 3,50 OCH_3		
19	— 0,22 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 40,1	1,0 FSiNSiCH_3
	— 0,92 OCCH_3		e FSiC_2H_5
	— 1,2/— 0,6 SiC_2H_5		
	— 3,88 OCH_2		d
20	— 0,22 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 35,5	0,9 FSiNSiCH_3
	— 3,57 OCH_3		0,2 FSiOCH_3
	— 7,50 C_6H_5		
21	— 0,21 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 36,7	0,9 FSiNSiCH_3
	— 1,27 CCH_3		d
	— 3,90 OCH_2		
	— 7,53 C_6H_5		
22	— 0,21 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	— 26,4	0,9 FSiNSiCH_3
	— 3,55 OCH_3		
23	— 0,20 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$		
	— 3,47 OCH_3		
	— 4,46 SiH		

- b) Interner Standard *TMS*;
- c) Interner Standard C_6F_6 ;
- d) $^3J(HH) = 6,5-7,0$ Hz;
- e) Komplexes Multiplett.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Die Bis(trimethylsilyl)-H-, vinyl-, äthyl- und phenyl-difluorsilylamine wurden durch Reaktion von Lithiumhexamethyldisilazan mit den entsprechenden Siliciumfluoriden dargestellt^{7, 8}, während Bis(trimethylsilyl)-trifluorsilylamin entsprechend der Methode von *Wannagat* und *Bürger*⁵ gewonnen wurde.

Die Aufnahme der Massenspektren wurde auf einem MAT CH 5-Gerät, jene der 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren auf einem hochauflösenden Bruker 60 E Kernresonanzgerät durchgeführt. Die IR-Spektren wurden an kapillaren Schichten zwischen KBr-Platten mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 125 aufgenommen.

Darstellung der Aminofluorsilane 1—6

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenturm und Gaseinleitrohr oder Tropftrichter wurden 0,1 Mol $(Me_3Si)_2N-SiF_3$ bzw. $(Me_3Si)_2N-SiF_2H$ in 300 ml Äther vorgelegt. Nach Kühlung des Kolbens sowie des Rückflußkühlers mittels Kryostaten auf eine Temperatur, die jeweils etwa 5—10 °C unter der Siedetemp. des einzusetzenden Amins lag, wurden 0,2 Mol NH_3 , NH_2R bzw. NHR_2 unter magnetischer Rührung in den Kolben eingeleitet bzw. zugetropft. Nach beendeter Aminzugabe wurde der Kolbeninhalt unter Weiterkühlung des Kühlers auf Raumtemp. erwärmt und 2 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde das ausgefallene Amin-Hydrofluorid unter N_2 abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgedampft. Die entstandenen Aminofluorsilane wurden durch Destillation über eine Vigreuxkolonne (20 cm) gereinigt.

1: *Bis(trimethylsilyl)amino-difluorsilylamin*

$C_6H_{20}F_2N_2Si_3$ (242,5). Ber. C 29,72, H 8,31, F 15,67, N 11,55.
Gef. C 30,01, H 8,46, F 15,49, N 11,43.

MS: m/e 242 = M^+ , 227 = $(M-CH_3)^+$, 207 = $SiFN[Si(CH_3)_3]_2$, 147 = $SiFNSi_2(CH_3)_2$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 3505 s, 3415 s, 2960 s, 2900 m, 1540 s, 1440 w, 1405 m, 1260 sh, 1255 s, 1180 m, 995 vs, 925 sb, 895 m, 870 m, 845 s, 825 s, 790 w, 765 s, 680 s, 645 m, 620 m, 505 w, 470 m, 430/cm s.

2: *Bis(trimethylsilyl)amino-difluorsilyl-methylamin*

$C_7H_{22}F_2N_2Si_3$ (256,5). Ber. C 32,77, H 8,65, F 14,81, N 10,92.
Gef. C 32,64, H 8,57, F 14,70, N 10,82.

MS: m/e 256 = M^+ , 241 = $(M-\text{CH}_3)^+$, 237 = $(M-\text{F})^+$, 227 = $(M-\text{NCH}_3)^+$, 207 = $\text{SiFN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, 147 = $\text{SiFNSi}_2(\text{CH}_3)_2$, 130 = $\text{CH}_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 3445 s, 2960 s, 2900 m, 2820 m, 1435 w, 1405 w, 1380 s, 1305 w, 1255 s, 1175 w, 1115 s, 1095 sh, 1010 s, 990 s, 945 s, 920 sb, 880 sb, 830 sb, 765 s, 750 sh, 680 s, 645 w, 620 m, 570 m, 560 m, 475 w, 445 w, 430/cm s.

3: Bis(trimethylsilyl)amino-difluorsilyl-dimethylamin

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_3$ (270,5). Ber. C 35,52, H 8,94, F 14,04, N 10,35.

Gef. C 35,69, H 9,03, F 13,98, N 10,38.

MS: m/e 270 = M^+ , 255 = $(M-\text{CH}_3)^+$, 251 = $(M-\text{F})^+$, 241 = $(M-\text{NCH}_3)^+$, 227 = $\text{SiF}_2\text{NH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, 207 = $\text{SiFN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, 147 = $\text{SiFNSi}_2(\text{CH}_3)_2$, 134 = $\text{SiFNSi}(\text{CH}_3)_3$, 130 = $\text{CH}_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 2960 s, 2900 m, 2880 w, 2850 m, 2805 m, 1465 w, 1450 m, 1405 m, 1310 m, 1255 s, 1200 sh, 1180 s, 1105 w, 1075 m, 1010 s, 995 s, 915 sb, 885 s, 845 sb, 830 s, 765 s, 700 m, 680 s, 640 m, 620 m, 550 w, 495 s, 445/cm s.

4: Bis(trimethylsilyl)amino-monofluorsilyl-methylamin

$\text{C}_7\text{H}_{23}\text{FN}_2\text{Si}_3$. Ber. C 35,25, H 9,72, F 7,97, N 11,74.

Gef. C 35,42, H 9,88, F 8,07, N 11,62.

IR: 3420 m, 2960 s, 2900 m, 2820 m, 2195 s, 1440 w, 1405 m, 1370 s, 1300 w, 1255 s, 1175 w, 1105 s, 1000 sh, 965 sb, 945 s, 880 s, 840 sb, 760 s, 680 s, 645 m, 620 m, 545 w, 475/cm m.

5: Bis(trimethylsilyl)amino-monofluorsilyl-dimethylamin

$\text{C}_8\text{H}_{25}\text{FN}_2\text{Si}_3$. Ber. C 38,05, H 9,98, F 7,52, N 11,09.

Gef. C 37,83, H 9,86, F 7,75, N 11,14.

IR: 2960 s, 2900 s, 2870 m, 2850 m, 2800 m, 2195 s, 1485 w, 1460 w, 1450 m, 1405 m, 1300 m, 1270 m, 1255 s, 1185 s, 1075 m, 1000 s, 965 s, 925 sb, 880 s, 845 sb, 765 s, 700 w, 680 s, 640 m, 620 m, 550 w, 495 m, 440 m, 410/cm w.

6: Bis(trimethylsilyl)amino-monofluorsilyl-diäthylamin

$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{FN}_2\text{Si}_3$. Ber. C 42,80, H 10,42, F 6,77, N 9,98.

Gef. C 42,72, H 10,37, F 6,84, N 10,07.

IR: 3120 m, 2965 s, 2940 sh, 2900 m, 2870 m, 2250 s, 1460 m, 1445 m, 1405 w, 1375 m, 1300 w, 1255 s, 1210 m, 1165 m, 1130 m, 1070 w, 1035 m, 1000 s, 940 s, 910 s, 845 s, 825 s, 790 w, 760 w, 745 m, 715 w, 680 s, 645 w, 620 m, 550 w, 500 w, 470 m, 410/cm w.

Von den HSiF -Verbindungen 4–6 konnten keine reproduzierbaren Massenspektren aufgenommen werden.

Darstellung der Aminofluorsilane 7–9

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenturm und Tropftrichter wurden 0,1 Mol $\text{LiN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{LiNSiR}_3\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9$ bzw. $\text{LiNH-}t\text{-C}_4\text{H}_9$ in 300 ml Petroläther ($P\check{A}$) vorgelegt. Nach Kühlung des Kolbens auf 0 °C und magnetischer Rührung wurden 0,1 Mol

(Me_3Si)₂N—SiF₃ in 100 ml *P*Ä zugetropft. In einer exothermen Reaktion fällt LiF aus. Nach beendeter Fluorsilylaminzugabe wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der Rückstand wird über eine Vigreuxkolonne (20 cm) destilliert.

7: *Bis(trimethylsilyl)amino-difluorsilyl-diisobutylamin*

C₁₄H₃₆F₂N₂Si₃ (354,7). Ber. C 47,41, H 10,23, F 10,71, N 7,90.

Gef. C 47,39, H 9,98, F 10,52, N 7,76.

MS: *m/e* 354 = *M*⁺, 339 = (*M*—CH₃)⁺, 335 = (*M*—F)⁺, 311 = [*M*—CH(CH₃)₂]⁺, 279 = FSiNHC₄H₉N[Si(CH₃)₃]₂, 226 = F₂SiN[Si(CH₃)₃]₂, 134 = FSiNSi(CH₃)₃, 130 = CH₃SiNSi(CH₃)₃, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 2965 s, 2940 m, 2900 m, 2875 m, 1465 s, 1405 m, 1385 m, 1375 w, 1365 w, 1320 w, 1270 m, 1255 s, 1200 m, 1155 s, 1110 m, 1100 m, 1040 s, 985 sb, 950 w, 910 sb, 895 w, 880 w, 850 s, 825 m, 765 m, 745 w, 730 w, 680 s, 650 w, 620 m, 535 w, 525 m, 500 m, 455 m, 440/cm w.

8: *Bis(trimethylsilyl)amino-monofluorsilyl-t-butylamin*

C₁₀H₂₈F₂N₂Si₃ (298,6). Ber. C 40,22, H 9,45, F 12,73, N 9,38.

Gef. C 40,17, H 9,34, F 12,81, N 9,43.

MS: *m/e* 298 = *M*⁺, 283 = (*M*—CH₃)⁺, 279 = (*M*—F)⁺, 240 = (*M*—C₄H₁₀)⁺, 227 = F₂SiNH[Si(CH₃)₃]₂, 208 = FSiNH[Si(CH₃)₃]₂, 147 = FSiNSi₂(CH₃)₂, 134 = FSiNSi(CH₃)₃, 130 = CH₃SiNSi(CH₃)₃, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 3410 m, 2970 sh, 2960 s, 2900 m, 2870 w, 1460 m, 1405 m, 1375 s, 1360 m, 1300 m, 1255 s, 1220 m, 1120 s, 1100 w, 1005 s, 990 s, 945 s, 920 s, 900 w, 870 m, 845 s, 800 w, 765 s, 710 m, 680 s, 645 w, 620 m, 555 m, 505 m, 490 m, 475 m, 440/cm s.

9: *Bis(trimethylsilyl)aminodifluorsilyl-t-butyltrimethylsilylamin*

C₁₃H₃₆F₂N₂Si₄ (370,8). Ber. C 42,11, H 9,79, F 10,25, N 7,56.

Gef. C 42,33, H 10,02, F 10,08, N 7,44.

MS: *m/e* 370 = *M*⁺, 355 = (*M*—CH₃)⁺, 351 = (*M*—F)⁺, 313 = (*M*—C₄H₉)⁺, 298 = (*M*—NC₄H₁₀)⁺, 278 = FSiNC₄H₉N[Si(CH₃)₃]₂, 147 = FSiNSi₂(CH₃)₂, 134 = FSiNSi(CH₃)₃, 130 = CH₃SiNSi(CH₃)₃, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 2960 s, 2900 m, 1440 w, 1405 m, 1365 w, 1270 m, 1255 s, 1230 w, 1185 m, 1100 m, 1045 m, 995 sh, 980 s, 910 s, 850 sh, 845 s, 815 m, 765 m, 680 s, 640 w, 620 m, 545 w, 520 m, 470 w, 430/cm w.

Darstellung der Alkoxy- und Aryloxyaminofluorsilane 10—21

Zu 0,1 Mol der Aminofluorsilane (Me_3Si)₂N—SiF₂R (R = H, C₂H₅, C₂H₅, C₆H₅) in 200 ml Äther werden unter Rückflußkühlung und Rühren mittels eines Dosiertrichters im Verlauf einer Stde. 0,1 Mol des betreffenden Natriumalkoholates hinzugegeben. Anschließend wird die Lösung noch 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, das ausgefallene NaF abgetrennt, der Äther im Vak. abgezogen. Die Verbindungen werden durch Vakuumdestillation über eine Vigreuxkolonne (20 cm) gereinigt.

10: *Bis(trimethylsilyl)-monofluormethoxysilylamin*

$C_7H_{22}FNOSi_3$ (239,5). Ber. C 35,10, H 9,26, F 7,93, N 5,85.

Gef. C 35,36, H 9,43, F 7,78, N 5,95.

MS: m/e 239 = M^+ , 224 = $(M-CH_3)^+$, 220 = $(M-F)^+$, 208 = $FSiHN[Si(CH_3)_3]_2$, 147 = $FSiNSi_2(CH_3)_2$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 2960 s, 2900 m, 2870 s, 2175 s, 1445 m, 1405 m, 1300 w, 1265 sh, 1255 s, 1190 s, 1090 sb, 960 sb, 940 s, 920 m, 885 m, 870 s, 840 s, 785 m, 760 s, 730 m, 680 s, 645 m, 620 m, 545 w, 495 m, 405/cm w.

11: *Bis(trimethylsilyl)-äthoxymonofluorsilylamin*

$C_8H_{24}FNOSi_3$ (253,5). Ber. C 37,90, H 9,54, F 7,49, N 5,52.

Gef. C 37,95, H 9,63, F 7,37, N 5,47.

MS: m/e 253 = M^+ , 238 = $(M-CH_3)^+$, 234 = $(M-F)^+$, 208 = $(M-OC_2H_5)^+$, 147 = $FSiNSi_2(CH_3)_2$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 2985 s, 2975 s, 2930 m, 2900 m, 2200 s, 1440 m, 1405 w, 1390 m, 1365 w, 1290 w, 1255 s, 1165 m, 1105 m, 1085 s, 1010 w, 980 s, 960 m, 930 s, 880 s, 840 s, 760 s, 680 s, 640 m, 620 m, 545 w, 510 w, 485 m, 435/cm m.

12: *Bis(trimethylsilyl)-monofluorpropoxysilylamin*

$C_9H_{26}FNOSi_3$ (267,6). Ber. C 40,40, H 9,80, F 7,10, N 5,23.

Gef. C 40,58, H 10,01, F 6,97, N 5,15.

MS: m/e 267 = M^+ , 252 = $(M-CH_3)^+$, 248 = $(M-F)^+$, 208 = $(M-OC_3H_7)^+$, 147 = $FSiNSi_2(CH_3)_2$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 2960 s, 2940 s, 2900 m, 2880 m, 2200 s, 1460 m, 1450 m, 1405 m, 1390 m, 1300 w, 1250 s, 1150 w, 1100 s, 1085 s, 1010 s, 980 sb, 940 sb, 895 m, 880 s, 835 sb, 760 s, 720 w, 680 s, 640 m, 620 m, 545 w, 490 m, 405/cm w.

13: *Bis(trimethylsilyl)-(fluormethoxyvinylsilyl)-amin*

$C_9H_{24}FNOSi_3$ (265,6). Ber. C 40,71, H 9,11, F 7,15, N 5,28.

Gef. C 40,61, H 8,99, F 7,07, N 5,22.

MS: m/e 265 = M^+ , 250 = $(M-CH_3)^+$, 246 = $(M-F)^+$, 234 = $(M-OCH_3)^+$, 220 = $FSiCHN[Si(CH_3)_3]_2$, 147 = $FSiNSi_2(CH_3)_2$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 3055 m, 2980 s, 2960 s, 2900 m, 2840 m, 1600 m, 1445 m, 1405 s, 1300 w, 1265 s, 1250 s, 1190 s, 1095 s, 1010 s, 965 s, 905 s, 875 s, 840 s, 785 s, 765 m, 705 sh, 685 s, 635 m, 620 m, 550 s, 465 m, 425/cm s.

14: *Bis(trimethylsilyl)-(äthoxyfluorvinylsilyl)-amin*

$C_{10}H_{26}FNOSi_3$ (279,6). Ber. C 42,96, H 9,37, N 5,01, F 6,80.

Gef. C 42,76, H 9,16, N 5,03, F 6,95.

MS: m/e 279 = M^+ , 264 = $(M-CH_3)^+$, 237 = $(M-C_2H_5, -CH_3)^+$, 219 = $(M-OC_2H_5, -CH_3)^+$, 208 = $(M-C_2H_5, -CH_3, -C_2H_5)^+$, 147 = $FSiNSi_2(CH_3)_2$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 3060 m, 3020 w, 2980 s, 2955 s, 2930 m, 2900 m, 1600 m, 1480 w, 1440 w, 1405 s, 1390 m, 1365 w, 1295 w, 1265 m, 1250 s, 1165 m, 1105 s, 1085 s, 1005 m, 960 sb, 905 s, 875 m, 845 s, 825 s, 770 s, 705 sh, 680 s, 635 m, 620 m, 555 s, 480 w, 435/cm m.

15: *Bis(trimethylsilyl)-(fluor-n-propoxyvinylsilyl)-amin*

$C_{11}H_{28}FNOSi_3$ (293,6). Ber. C 45,00, H 9,61, F 6,47, N 4,77.
Gef. C 44,97, H 9,59, F 6,70, N 4,69.

MS: m/e 293 = M^+ , 278 = $(M-CH_3)^+$, 274 = $(M-F)^+$, 235 = $(M-C_3H_7, -CH_3)^+$, 147 = $FSiNSi_2(CH_3)_2$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 3060 m, 2980 sh, 2960 s, 2900 m, 2880 m, 1600 m, 1475 w, 1465 m, 1455 m, 1405 m, 1390 m, 1300 w, 1265 m, 1250 s, 1150 m, 1100 s, 1090 s, 1010 s, 965 s, 910 s, 875 s, 840 s, 825 sh, 765 m, 740 m, 685 s, 640 m, 620 m, 555 s, 485 w, 440 w, 425/cm w.

16: *Bis(trimethylsilyl)-(fluor-isopropoxyvinylsilyl)-amin*

$C_{11}H_{28}FNOSi_3$ (293,6). Ber. C 45,00, H 9,61, F 6,47, N 4,77.
Gef. C 44,97, H 9,63, F 6,58, N 4,72.

MS: m/e 293 = M^+ , 278 = $(M-CH_3)^+$, 264 = $(M-C_2H_5)^+$, 236 = $(M-CH_2, -C_3H_7)^+$, 220 = $(M-Si[CH_3]_3)^+$, 208 = $FSiONSi_2(CH_3)_5$, 194 = $FSiOC_3H_7NHSi(CH_3)_3$, 147 = $FSiNSi_2(CH_3)_2$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 3060 m, 2985 s, 2980 s, 2900 m, 1600 m, 1465 m, 1450 m, 1405 s, 1380 m, 1370 m, 1300 w, 1270 m, 1255 s, 1175 m, 1135 m, 1120 m, 1045 s, 1010 m, 965 sb, 910 s, 880 s, 845 s, 820 s, 765 m, 685 s, 640 m, 620 m, 565 s, 550 sh, 445 w, 410/cm w.

17: *Bis(trimethylsilyl)-(fluorphenoxyvinylsilyl)-amin*

$C_{14}H_{26}FNOSi_3$ (327,6). Ber. C 51,33, H 8,00, F 5,80, N 4,28.
Gef. C 51,31, H 8,04, F 5,91, N 4,34.

MS: m/e 327 = M^+ , 312 = $(M-CH_3)^+$, 219 = $(M-CH_3, -OC_6H_5)^+$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 3060 m, 3040 w, 3020 w, 2980 m, 2960 s, 2900 m, 1595 s, 1495 s, 1450 w, 1405 m, 1255 s, 1165 m, 1105 m, 1070 w, 1025 m, 1005 m, 970 sb, 940 s, 895 s, 875 m, 845 s, 825 m, 755 s, 740 m, 685 s, 640 m, 620 m, 560 m, 500 m, 435 w, 420/cm w.

18: *Bis(trimethylsilyl)-(äthylfluormethoxysilyl)-amin*

$C_9H_{26}FNOSi_3$ (267,6). Ber. C 40,40, H 9,79, F 7,10, N 5,26.
Gef. C 40,47, H 9,72, F 7,24, N 5,31.

MS: m/e 267 = M^+ , 252 = $(M-CH_3)^+$, 240 = $(M-C_2H_5)^+$, 236 = $(M-OCH_3)^+$, 192 = $FSiNSi_2(CH_3)_5$, 144 = $C_2H_5SiNSi(CH_3)_2$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 2960 s, 2900 m, 2880 m, 2840 m, 1460 m, 1410 m, 1300 w, 1265 s, 1250 s, 1190 m, 1095 s, 1015 m, 965 s, 955 s, 905 s, 875 m, 845 s, 825 s, 780 s, 765 m, 705 s, 680 s, 635 m, 620 m, 495 m, 455 w, 430/cm m.

19: *Bis(trimethylsilyl)-(äthoxyäthylfluorsilyl)-amin*

$C_{10}H_{28}FNOSi_3$ (281,6). Ber. C 42,65, H 10,02, F 6,75, N 4,97.
Gef. C 42,47, H 9,89, F 6,96, N 5,08.

MS: m/e 281 = M^+ , 266 = $(M-CH_3)^+$, 252 = $(M-C_2H_5)^+$, 236 = $(M-OC_2H_5)^+$, 144 = $C_2H_5SiNSi(CH_3)_2$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 2960 s, 2920 m, 2900 m, 2880 m, 1455 m, 1440 w, 1410 m, 1255 s, 1230 sh, 1080 sb, 1015 m, 970 s, 955 s, 905 s, 875 s, 845 s, 825 sh, 755 s, 730 m, 685 s, 640 m, 620 m, 545 w, 500 w, 430/cm m.

20: *Bis(trimethylsilyl)-(fluormethoxyphenylsilyl)-amin*

$C_{13}H_{26}FNOSi_3$ (315,6). Ber. C 49,47, H 8,30, F 6,02, N 4,44.
Gef. C 49,31, H 8,19, F 6,13, N 4,54.

MS: m/e 315 = M^+ , 300 = $(M-CH_3)^+$, 296 = $(M-F)^+$, 238 = $(M-C_6H_5)^+$, 192 = $FSiNSi_2(CH_3)_5$, 177 = $C_6H_5SiNSi(CH_3)_2$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 3070 m, 3050 w, 2970 w, 2950 s, 2900 m, 1840 m, 1590 m, 1460 m, 1405 m, 1300 w, 1265 s, 1250 s, 1190 m, 1125 s, 1095 s, 1030 w, 1000 w, 965 sb, 905 s, 875 m, 845 s, 825 s, 775 s, 765 sh, 740 s, 700 s, 680 s, 645 m, 620 m, 525 s, 480 m, 440/cm m.

21: *Bis(trimethylsilyl)-(äthoxyfluorphenylsilyl)-amin*

$C_{14}H_{28}FNOSi_3$ (329,6). Ber. C 51,01, H 8,56, F 5,76, N 4,25.
Gef. C 50,90, H 8,47, F 5,80, N 4,40.

MS: m/e 329 = M^+ , 314 = $(M-CH_3)^+$, 310 = $(M-F)^+$, 252 = $(M-C_6H_5)^+$, 208 = $FSiNSi_2(CH_3)_5$, 192 = $FSiNSi_2(CH_3)_5$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 3070 m, 3050 m, 2980 s, 2960 s, 2930 m, 2900 m, 1590 m, 1480 w, 1440 w, 1430 s, 1405 w, 1390 m, 1295 w, 1265 s, 1250 s, 1165 s, 1125 s, 1105 s, 1080 s, 1025 w, 970 sb, 905 s, 875 s, 845 s, 825 s, 765 s, 740 s, 695 s, 675 m, 645 m, 620 m, 525 s, 485 s, 445/cm w.

Die Darstellung der Dimethoxysilylamine **22** und **23** geschieht auf dem oben beschriebenen Wege unter Einsatz der zweifachen Menge des Natriummethylats.

22: *Bis(trimethylsilyl)-fluordimethoxysilylamin*

$C_8H_{24}FNO_2Si_3$ (269,5). Ber. C 35,65, H 8,98, F 7,05, N 5,20.
Gef. C 35,74, H 8,98, F 6,90, N 5,14.

MS: m/e 269 = M^+ , 254 = $(M-CH_3)^+$, 250 = $(M-F)^+$, 238 = $(M-OCH_3)^+$, 223 = $(M-CH_3, -OCH_3)^+$, 207 = $[M-(OCH_3)_2]^+$, 177 = $[M-FSi(CH_3)_3]^+$, 134 = $FSiNSi(CH_3)_3$, 130 = $CH_3SiNSi(CH_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 2980 s, 2955 s, 2900 m, 2845 s, 1455 m, 1405 m, 1300 w, 1265 s, 1250 s, 1195 s, 1095 s, 985 sb, 915 sb, 880 s, 845 s, 830 s, 765 s, 730 s, 680 s, 640 m, 620 m, 500 m, 440/cm s.

23: *Bis(trimethylsilyl)-aminodimethoxysilan*

$C_8H_{25}NO_2Si_3$ (251,6). Ber. C 38,20, H 10,02, N 5,57.
Gef. C 38,08, H 9,86, N 5,37.

MS: m/e 251 = M^+ , 236 = $(M-\text{CH}_3)^+$, 220 = $(M-\text{OCH}_3)^+$, 205 = $(M-\text{CH}_3, -\text{OCH}_3)^+$, 189 = $[M-(\text{OCH}_3)_2]^+$, 146 = $\text{HSiNSi}(\text{CH}_3)_5$, 130 = $\text{CH}_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_3$, sowie weitere Bruchstücke.

IR: 2955 s, 2900 m, 2830 s, 2180 s, 1445 w, 1400 m, 1295 w, 1260 sh, 1245 s, 1185 s, 1085 s, 1030 m, 950 sb, 925 s, 910 sh, 880 m, 865 s, 830 s, 780 w, 755 m, 725 m, 675 s, 640 m, 615 m, 540 w, 525 w, 510 w, 490 m, 400/cm w.

Literatur

- ¹ U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. **99**, 1186 (1968).
- ² J. J. Harris und B. Rudner, J. inorg. nucl. Chem. **34**, 75 (1972).
- ³ J. J. Mosconi und A. G. MacDiarmid, Chem. Commun. **1965**, 307.
- ⁴ U. Wannagat, H. Bürger und F. Höfler, Mh. Chem. **99**, 1198 (1968).
- ⁵ U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. **76**, 497 (1964).
- ⁶ U. Wannagat, K. Behmel und H. Bürger, Chem. Ber. **97**, 2029 (1964).
- ⁷ U. Klingebiel und A. Meller, Chem. Ber. **108**, 155 (1975).
- ⁸ U. Klingebiel und A. Meller, J. organomet. Chem. (im Druck).
- ⁹ R. O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1707 (1944).
- ¹⁰ R. Fessenden und J. S. Fessenden, Chem. Rev. **61**, 361 (1961).
- ¹¹ H. Niederprüm, Angew. Chem. **75**, 165 (1963).
- ¹² U. Wannagat und P. Geymayer, Mh. Chem. **95**, 1095 (1964).
- ¹³ U. Wannagat und H. Bürger, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 309 (1964).
- ¹⁴ H. Bürger und U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem. **319**, 244 (1963).
- ¹⁵ W. E. Weibrecht und E. Rochow, J. organomet. Chem. **5**, 520 (1966).
- ¹⁶ U. Klingebiel, D. Fischer und A. Meller, J. organomet. Chem. **85**, 141 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. A. Meller
Institut für Anorganische Chemie
Universität Göttingen
Tammannstraße 4
D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland