

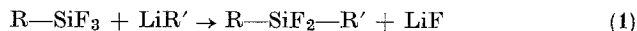
Zur Reaktion von Fluorsilanen mit lithiierten Aminen

Von

Uwe Klingebiel, Jutta Neemann und Anton MellerAnorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen,
Bundesrepublik Deutschland*(Eingegangen am 25. Februar 1977)**About the Reaction of Fluorosilanes With Lithium Salts of Amines*

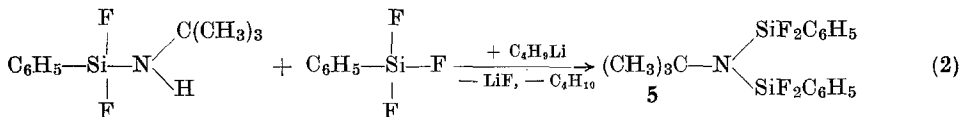
The reaction of fluorosilanes with lithium salts of bulky amines like tetramethyl-piperidine and di-*tert.* butylamine leads to stable aminofluorosilanes of the type $R-SiF_2-NR'R''$ [$R = F, C(CH_3)_3, C_6H_5, C_6H_4N(CH_3)_2$]. Lithium salts of silylamines react analogously: $R_2Si(NR'-SiF_2R'')_2$ ($R = R' = CH_3, R'' = C_6H_5$). An eight membered Si—N-ring is obtained in the reaction of a disubstituted silylamino-fluorosilane with the dilithium salt of a silylamine. The mass-, 1H -, and ^{19}F -NMR spectra of the above mentioned compounds are reported.

Fluorsilane reagieren mit Lithiumsalzen der Amine und der Silylamine unter Substitution^{1, 2}. Die Stabilität der Aminofluorsilane steigt mit Abnahme der Anzahl der Fluoratome und mit zunehmender Ligandengröße. Die Aminofluorsilane des Di-*tert.*-butylamins und des Tetramethylpiperidins (*TMPP*) sind im Vak. unzersetzt destillierbar.

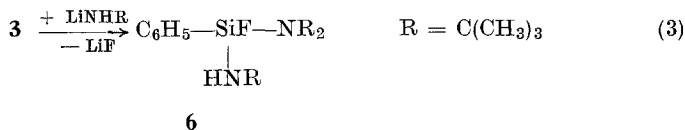


	R	R'
1	F	<i>TMPP</i>
2	$C(CH_3)_3$	<i>TMPP</i>
3	C_6H_5	$N[C(CH_3)_3]_2$
4	<i>TMPP</i>	$C_6H_4N(CH_3)_2$

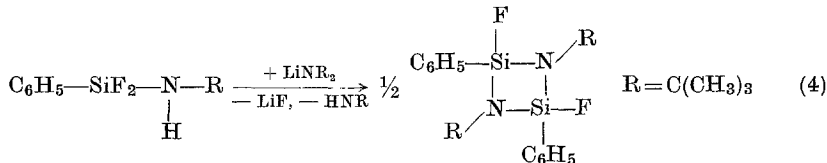
Phenyltrifluorsilan und *tert.* Butylamino-difluorphenylsilan² reagieren mit *n*-C₄H₉Li im molaren Verhältnis 1 : 1 : 1 unter LiF- und Butanabspaltung zu Bis(difluorphenylsilyl)-*tert.*-butylamin **5** (Gl. 2).



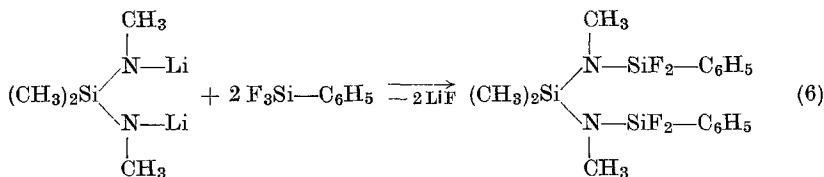
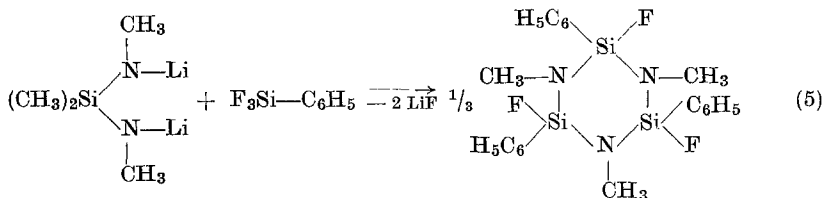
Aus **3** gelang in der Reaktion mit Lithium-*tert.*-butylamin die Darstellung eines Monoalkylaminofluorsilanes (Gl. 3).



Die Umsetzung von *tert.*-Butylamino-difluorphenylsilan² mit Lithium-di-*tert.*-butylamin führt nicht zur Bildung von **6**, sondern unter Abspaltung von Lithiumfluorid und Di-*tert.*-butylamin entsteht ein viergliedriger Si—N-Heterocyclus² (Gl. 4).



Versuche zur Darstellung eines unsymmetrisch substituierten viergliedrigen Si—N-Ringes aus Bis(lithiummethylamino)-dimethylsilan und Phenyltrifluorsilan im molaren Verhältnis 1 : 1 führten zur Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringsystem³ (Gl. 5), während im Mol-



verhältnis 1 : 2 in guten Ausbeuten die acyclische Verbindung 7 isoliert werden kann (Gl. 6).

In der Reaktion von 7 mit einem weiteren Mol des dilithiierten Bis(methylamino)dimethylsilans gelingt die Synthese eines Tetraaza-tetrasilacyclooctans (Gl. 7).

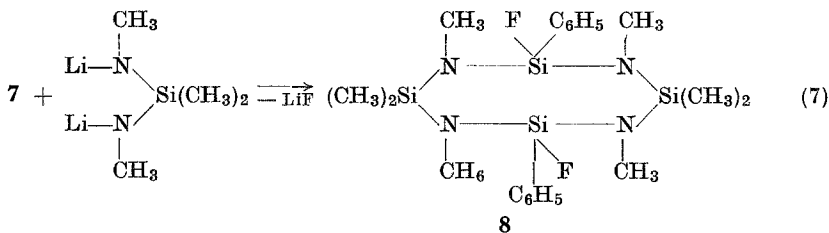


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$ und Kopplungskonstanten der dargestellten Verbindungen^a

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^b		$\delta^{19}\text{F}$ [ppm] ^c	J_{HF} [Hz]
1	— 1,33	C(CH ₃) ₂	— 28,2	1,3
	— 1,67/— 1,47	(CH ₂) ₃		
2 ^d	— 1,05	C(CH ₃) ₃	— 36,3	1,5
	— 1,33	C(CH ₃) ₂		
	— 1,62/— 1,39	(CH ₂) ₃		
3	— 1,50	C(CH ₃) ₃	— 42,7	0,8
	— 7,5	C ₆ H ₅		
4	— 1,33	C(CH ₃) ₂	— 41,0	1,0
	— 1,67/— 1,45	(CH ₂) ₃		
	— 2,98	N(CH ₃) ₂		
	— 7,2	C ₆ H ₄		
5	— 1,46	C(CH ₃) ₃	— 35,1	
	— 7,5	C ₆ H ₅		
6	— 1,27	NHC(CH ₃) ₃	— 47,6	0,5
	— 1,45	N[C(CH ₃) ₃] ₂		
	— 7,6	C ₆ H ₅		
7	— 0,28	Si(CH ₃) ₂	— 25,9	0,9
	— 2,62	NCH ₃		
	— 7,6	C ₆ H ₅		
8	— 0,23	Si(CH ₃) ₂	— 21,4	1,1
	— 2,4	NCH ₃		
	— 7,6	C ₆ H ₅		

^a 30proz. Lösung in CH₂Cl₂.

^b Interner Standard TMS.

^c Interner Standard C₆F₆.

^d $\delta^{29}\text{Si} = + 31,6$ ppm, $J_{\text{SiF}} = 307,6$, 30proz. Lösung in C₆F₆, TMS intern.

Der Heterocyclus **8** ist ein im Vak. gut sublimierbarer, farbloser Festkörper von geringer Hydrolyseempfindlichkeit.

Spektroskopische Untersuchungen

Zur Strukturaufklärung der dargestellten Verbindungen wurden ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren sowie Massenspektren herangezogen. Für **1**–**4** wurde die Reinheit der Substanzen NMR-spektroskopisch geprüft. Die Zusammensetzung der Verbindungen **5**, **6**, **7** und **8** wurde zusätzlich durch eine Elementaranalyse gesichert.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter sind in Tab. 1 aufgeführt.

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

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Massenspektren bei 70 eV, rel. Int. %, bez. auf den Basispeak: CH 5 Spektrometer der Fa. Varian MAT; ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät; ^{29}Si -NMR-Spektrum: Bruker HX-8-Kernresonanzgerät.

Darstellung der Aminofluorsilane 1–3

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenturm und Gaseinleitrohr (**1**) bzw. Tropftrichter (**2**, **3**) wird 0,1 Mol des entsprechenden lithiierten Amins in 300 ml Petroläther vorgelegt. Nach Kühlung auf eine Temp. von -60°C wird die äquimolare Menge Fluorsilan eingeleitet (**1**) bzw. zugetropft (**2**, **3**). Anschließend wird in etwa 2 Stdn. auf Raumtemp. erwärmt, das Lösungsmittel abgezogen und die entstandenen Aminofluorsilane bei vermind. Druck über eine Vigreuxkolonne (20 cm) destilliert. **2** und **3** kristallisieren während der Destillation aus.

1: *Tetramethylpiperidino-trifluorsilan*

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NSi}$ (225,3), Ausb. 13 g (58%), Sdp.₇ 37°C . MS (F. J. Messung): m/e 225 $[\text{M}]^+$.

2: *Tert.-butyl-difluorsilyl-tetramethylpiperidin*

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{F}_2\text{NSi}$ (263,4), Ausb. 21 g (80%), Sdp._{0,01} 54°C , Schmp. 23°C . MS bei 70 eV (rel. Int. %): m/e 263 (1) $[\text{M}]^+$, 248 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 192 (52), 180 (33), 164 (8) und weitere Bruchstücke.

3: *Bis(tert.-butyl)amino-difluorphenylsilan*

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{NSi}$ (271,4), Ausb. 23 g (85%), Sdp._{0,01} 65°C , Schmp. 51°C . MS: m/e 271 (3) $[\text{M}]^+$, 256 (23) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 200 (100) $[\text{M}-\text{CH}_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$, 185 (9) und weitere Bruchstücke.

4: *p*-Dimethylanilino-difluorsilyl-tetramethylpiperidin

0,1 Mol des in *p*-Stellung lithiierten Dimethylanilins werden in 200 ml *n*-Hexan bei Raumtemp. unter Rühren mit 0,1 Mol **1** versetzt. Anschließend wird kurz zur Siedehitze erwärmt, das Lösungsmittel abgezogen und das Aminofluorsilan durch Sublimation im Vak. gereinigt.

$C_{17}H_{28}F_2N_2Si$ (326,5), Ausb. 24 g (75%), Schmp. 108 °C. MS: *m/e* 326 (15) $[M]^+$, 311 (76) $[M-CH_3]^+$, 254 (19), 244 (25), 204 (77), 203 (100) und weitere Bruchstücke.

5: *Bis*(difluorphenylsilyl)-*tert.*-butylamin

Zu einem Gemisch von 0,1 Mol *tert.*-Butylamino-difluorphenylsilyl² und 0,1 Mol Phenyltrifluorsilan in 100 ml *n*-Hexan wird unter Rühren bei 60 °C 0,1 Mol *n*-Butyllithium (15proz. Lösung in *n*-Hexan) getropft. In exothermer Reaktion entweicht Butan, das man in einer angeschlossenen Kühlfalle kondensiert. Anschließend wird 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und **5** im Vak. destilliert.

$C_{16}H_{19}F_4NSi_2$ (357,5). Ber. C 53,76, H 5,36, F 21,26, N 3,92.
Gef. C 53,47, H 5,01, F 21,4, N 3,73.

Ausb. 9 g (25%), Sdp._{0,01} 57 °C. MS: *m/e* 357 (1) $[M]^+$, 342 (100) $[M-CH_3]^+$, 338 (1) $[M-F]^+$, 301 (15) $[M-CH_2C(CH_3)_2]^+$, 204 (8), 199 (6), 180 (98) und weitere Bruchstücke.

6: (*tert.*-Butylamino)-(di-*tert.*-butylamino)-fluorphenylsilan

0,1 Mol **3** wird unter Rühren zu 0,1 Mol Lithium-*tert.*-butylamin in 150 ml *THF* getropft. Anschließend wird 24 Stdn. zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und **6** destillativ gereinigt. Ausb. 23 g (71%), Sdp._{0,01} 78 °C.

$C_{18}H_{33}FN_2Si$ (324,6). Ber. C 66,61, H 10,25, F 5,85, N 8,63.
Gef. C 66,31, H 10,01, F 6,2, N 8,45.

MS: *m/e* 324 (4) $[M]^+$, 309 (17) $[M-CH_3]^+$, 254 (87), 237 (30), 197 (85), 180 (100) und weitere Bruchstücke.

7: *Bis*(difluorphenylsilyl-methylamino)-dimethylsilan

0,2 Mol Phenyltrifluorsilan in 100 ml *THF* werden unter Rühren im Eisbad tropfenweise mit einer Lösung von 0,1 Mol Bis(lithiummethylamino)dimethylsilan in 100 ml *THF* versetzt. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abgedampft und **7** im Vak. über eine Vigreuxkolonne gereinigt. Ausb. 30 g (74%), Sdp._{0,01} 113 °C.

MS: *m/e* 402 (32) $[M]^+$, 387 (100) $[M-CH_3]^+$, 383 (1) $[M-F]^+$, 365 (23) und weitere Bruchstücke.

$C_{16}H_{22}F_4N_2Si_3$ (402,6). Ber. C 47,73, H 5,51, F 18,87, N 6,96.
Gef. C 47,92, H 5,73, F 18,7, N 7,02.

8: 1,3,5,7-Tetramethyl-2,6-difluor-2,6-diphenyl-4,8-tetramethyl-cyclotetra-silazan

Zu einer Vorlage von 0,05 Mol **7** in 50 ml *THF* werden 0,05 Mol Bis(lithiummethylamino)-dimethylsilan, gelöst in 100 ml *THF*, getropft. Die

Aufarbeitung erfolgt wie bei **7** beschrieben. **8** wird durch Sublimation im Vak. gereinigt.

$C_{20}H_{34}F_2N_4Si_4$ (480,9). Ber. C 49,96, H 7,13, F 7,90, N 11,65.
Gef. C 49,82, H 7,01, F 7,8, N 11,57.

Ausb. 11 g (47%), Schmp. 94 °C. MS: m/e 480 (10) $[M]^+$, 465 (100) $[M-CH_3]^+$, 403 (8) $[M-C_6H_5]$, 365 (21) und weitere Bruchstücke.

Literatur

- ¹ U. Wannagat und H. Bürger, *Angew. Chem.* **76**, 497 (1964).
- ² U. Klingebiel und A. Meller, *Chem. Ber.* **109**, 2430 (1976).
- ³ U. Klingebiel, J. Neemann und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429**, 63 (1977).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. A. Meller
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Göttingen
Tammannstraße 4
D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland*