

# Tetrakis(2-fluorophenylamino)silan und sein erstes Kondensationsprodukt N-(2-fluorophenyl)-Si, Si, Si, Si', Si', Si'-hexakis(2-fluorophenylamino)-disilazan. Synthesen und Kristallstrukturen

I. Mokros und M. Jansen\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn, D-53121 Bonn, Deutschland

**Zusammenfassung.** Tetrakis(2-fluorophenylamino)silan (1) wurde als Precursor zur Darstellung poröser, nitridischer Festkörper synthetisiert und mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert ( $C2/c$ ;  $a = 16.771(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.827(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.753(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.00(2)^\circ$ ,  $z = 8$ ). Beim Erhitzen mit Ammoniumcarbammat als Katalysator wurde N-(2-fluorophenyl)-Si, Si, Si, Si', Si', Si', -hexakis(2-fluorophenylamino)disilazan (2) als erstes Kondensationsprodukt isoliert ( $P\bar{1}$ ;  $a = 9.331(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.698(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.164(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.34(2)^\circ$ ,  $\beta = 103.03(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103.04(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ).

**Tetrakis(2-fluorophenylamino)silane and its First Product of Condensation N-(2-fluorophenyl)-Si, Si, Si, Si', Si', Si'-hexakis(2-fluorophenylamino)disilazane. Syntheses and Crystal Structures**

**Summary.** The synthesis and crystal structure determination of silanetetramine N,N',N'',N'''-2-fluorophenyl( $C2/c$ ;  $a = 16.771(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.827(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.753(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.00(2)^\circ$ ,  $z = 8$ ) are reported. In a search for suitable condensation pathways to silicon/nitrogen based porous solids, N-(2-fluorophenyl)-Si,Si,Si,Si',Si',Si'-hexakis(2-fluorophenylamino)disilazane (2) has been obtained from the ammonium carbamate catalyzed condensation of the silanetetramine in teflon lined autoclaves. The X-ray crystal structure determination ( $P\bar{1}$ ;  $a = 9.331(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.698(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.164(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.34(2)^\circ$ ,  $\beta = 103.03(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103.04(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ) shows the disilazane to be a dimer formed by linear condensation from the monomeric silazane.

**Keywords.** Condensation; Crystal structure; Disilazane; Silanetetramine.

## Einleitung

Die besonderen Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten zeolithischer Festkörper folgen aus deren charakteristischen, gerüstartigen Strukturen aus einem relativ starren Netzwerk eckenverknüpfter  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder. Der Austausch der verbrückenden Sauerstoffatome durch isovalenzelektronische NR-Gruppen würde zu porösen Silicium-Stickstoff-Gerüsten führen, die in der Natur nicht bekannt sind. Solche Molekularsiebe dürften sich durch hydrophobe Kanäle und Käfige auszeichnen und deshalb von besonderem Interesse sein.

In Anlehnung an das Aufbauprinzip der oxidischen Vorbilder [1] ist es naheliegend, bei der Synthese von den zur Orthokieselsäure isovalenzelektronischen Aminanaloga auszugehen und diese durch Polykondensation zu vernetzen.

Die Hydrolyseempfindlichkeit der gerüstbildenden Si-N-Bindungen [2] könnte die Anwendbarkeit dieser Festkörper sehr einschränken. Aus diesem Grunde muß der N-Substituent *R* so gewählt werden, daß er sterisch und elektronisch stabilisierend wirkt und im Verlauf der Kondensation als „inneres“ Templat strukturdirigierend wirken kann. Je nach Anwendungszielen könnten Art und Ausmaß der durch Kondensation der Silantetramine entstehenden Gerüststrukturen über die Eigenschaften der N-Substituenten maßgeschneidert werden.

In einem ersten Schritt haben wir Tetrakis(2-fluorophenylamino)silan synthetisiert und seine Kristallstruktur ermittelt. Bei orientierenden Versuchen zu seiner Vernetzung in teflonverschalteten Autoklaven konnten wir ein dimeres Kondensationsprodukt isolieren und durch Einkristallstrukturanalyse charakterisieren.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung von Silantetraminen gelingt in Anlehnung an Reynolds [5] durch vollständige Aminolyse von Siliciumtetrachlorid. Die geringe Basizität von 2-Fluoranilin macht eine vorherige Umsetzung des Amins mit *n*-Butyllithium zum Lithiumsalz erforderlich.

Tetrakis(2-fluorophenylamino)silan (**1**) kristallisiert in der Raumgruppe C2/c. Das Siliciumatom (siehe Abb. 1) ist tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben, wobei die C-F-Bindung des jeweiligen 2-Fluorophenylrestes bezüglich der N-H-Bindung koplanar angeordnet ist. Die ermittelten Bindungslängen und -winkel entsprechen der für SiN-Verbindungen dieser Art erwarteten Größenordnung [2] (siehe Tabellen 2 und 3).

Die erwünschte Stabilisierung der SiN-Zielverbindung durch den N-Substituenten dokumentiert sich offenkundig in der geringen Hydrolyseempfindlichkeit. Zeigt Tetrakis(phenylamino)silan noch Neigung zur Hydrolyse [6], so läßt sich **1** problemlos atmosphärisch handhaben und aufbewahren.

Ein Vergleich der <sup>29</sup>Si-NMR-Daten von Tetraminosilanen (Tabelle 8) zeigt, daß der für **1** ermittelte Wert von  $\delta = -57.02$  ppm gegenüber den hydrolyseempfindlichen N-alkyl- und N-aryl-Homologen hochfeldverschoben ist. Dies ist das Resultat einer stärkeren elektronischen Abschirmung des Si-Kerns und kann als Indiz für die stabilisierende Wirkung des N-Substituenten bezüglich der Hydrolyse gewertet werden.

Auf der Suche nach geeigneten Vernetzungsreaktionen, die vom monomeren Silazan zum dreidimensionalen porösen Festkörper führen sollten, haben wir **1** in teflonverschalteten Druckaufschlußgefäßen schonend vernetzt. Als Katalysator erschien uns das bei Transaminierungsreaktionen an Aminosilanen erfolgreich eingesetzte Ammoniumcarbammat [7] besonders geeignet. In Umkehrung der Bildungsreaktion setzt es bei gelindem Erwärmen NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> frei [8]. Auf diesem Wege konnten wir erstmalig ein kristallines offenkettiges N-Organyl-hexamino-disilazan isolieren und die Molekülstruktur mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse ermitteln. Die Kristallstrukturanalyse weist das neue Silazan als ein formal durch Kondensation zweier monomerer Silantetraminmoleküle (**1**) gebildetes Molekül aus (Abb. 2).

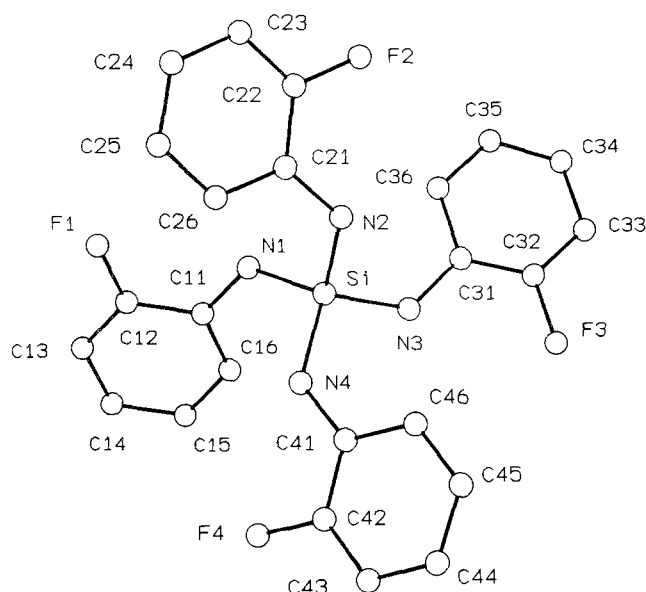


Abb.1. Molekülstruktur von  $C_{24}H_{20}N_4F_4Si$  (1)

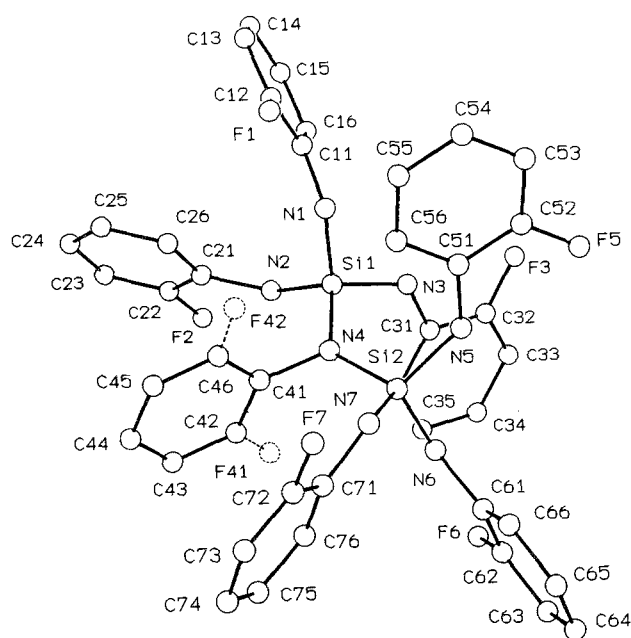


Abb. 2. Molekülstruktur von  $C_{42}H_{34}N_7F_7Si_2$  (2)

N-(2-fluorophenyl)-Si, Si, Si, Si', Si', Si'-hexakis(2-fluorophenylamino)disilazan (2) kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Siliciumatome des Disilazans sind über eine N-aryl-Gruppe verbunden, wobei der Winkel Si–N–Si  $129.3(3)^\circ$  beträgt (Tabelle 7). Wie beim monomeren 1 erfolgt die Orientierung der Arylreste unter dem Gesichtspunkt der Coplanarität der C–F und N–H-Bindungen. Da das verbrückende N-Atom valenzmäßig abgesättigt ist und kein Proton trägt, entfällt für diesen N-Substituenten die bevorzugte Ausrichtung. Daher findet man bei der Lösung der Kristallstruktur [3] am verbrückenden N-Atom einen Phenylsubstituenten, der

bezüglich der Ausrichtung der C–F-Bindung zwei äquivalente Orientierungen annehmen kann. Im Mittel ergeben sich zwei Fluorpositionen, denen ein Besetzungsfaktor von 1/2 zugewiesen wird. Die bei **2** ermittelten Bindungslängen und -winkel (Tabellen 6 und 7) entsprechen den für molekulare SiN-Verbindungen typischen Werten [2].

Erwartungsgemäß erweist sich das Disilazan infolge des höheren Kondensationsgrades als in der Laboratmosphäre stabil.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen an silikatischen Festkörpern [9] zeigen, daß die Größenordnung der chemischen Verschiebung  $\delta$  des NMR-Signals beim Übergang von Inselsilikaten zu Disilikaten hochfeldver-

**Tabelle 1.** Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung

Verbindung	1	2
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{F}_4\text{Si}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_7\text{F}_7\text{Si}_2$
Kristallgröße	$0.5 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$	$0.5 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$
Meßtemperatur	293 (2) K	293 (2) K
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen		
$a$ [Å]	16.771 (7)	9.331 (1)
$b$ [Å]	16.827 (5)	13.698 (5)
$c$ [Å]	16.753 (6)	16.164 (4)
$\alpha$ [°]	90	90.34 (2)
$\beta$ [°]	111.00 (2)	103.03 (2)
$\gamma$ [°]	90	103.04 (3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	4413.9 (28)	1957.2 (10)
$\rho_{\text{ber}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.410	1.400
$Z$	8	2
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.160	0.166
Wellenlänge	0,71069 Å; Graphitmonochromator	
Art der Messung	$\Omega/\theta$ – scan	
hkl – Bereich	$-3 \leq h \leq 19$ $-4 \leq k \leq 20$ $-19 \leq l \leq 15$	$-2 \leq h \leq 8$ $-13 \leq k \leq 12$ $-15 \leq l \leq 15$
$\theta$ – Bereich	$1.78 \leq \theta \leq 24.98$	$1.30 \leq \theta \leq 19.98$
gemessene Reflexe	8452	5460
Verfeinerung	Full-Matrix Least-Squares über $F^2$	
$R$ (int)	0.011	0.016
$R$ ( $\sigma$ )	0.019	0.073
Anzahl Parameter	309	532
Goodness-of-Fit		
für $F^2$	1.116	1.262
$R$ -Wert	0.0702	0.0493
Anzahl Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$	2566	2124

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - F_c}{\sum \|F_o\|}$$

schoben wird. Überraschenderweise findet man für die beiden Aminanaloga ein entgegengesetztes Ergebnis.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experiment liefert für **2** ein Signal mit der chemischen Verschiebung von  $\delta = -52.59$  ppm.

## Experimentelles

### *Tetrakis (2-fluorophenylamino) silan (1)*

*Darstellung und Eigenschaften:* 100 ml Toluol werden mit 0.16 mol *n*-Butyllithium (100 ml einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, Riedel de Haën) versetzt. Dieser Mischung werden bei

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}^a$  von **1**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Si	0.24229(7)	0.28280(7)	0.74768(8)	0.0404(4)
N1	0.3313(2)	0.2276(2)	0.7991(2)	0.0474(10)
N2	0.1669(2)	0.2147(2)	0.6943(2)	0.0464(9)
N3	0.1966(2)	0.3365(2)	0.8064(3)	0.0478(10)
N4	0.2753(2)	0.3518(2)	0.6912(2)	0.0471(10)
C11	0.3401(3)	0.1552(3)	0.8418(3)	0.0414(10)
C12	0.4085(3)	0.1054(3)	0.8512(3)	0.0502(12)
C13	0.4198(4)	0.0334(3)	0.8923(4)	0.0627(14)
C14	0.3610(4)	0.0088(3)	0.9273(3)	0.0625(14)
C15	0.2925(3)	0.0560(3)	0.9196(3)	0.0592(14)
C16	0.2816(3)	0.1286(3)	0.8777(3)	0.0514(12)
F1	0.4653(2)	0.1299(2)	0.8163(2)	0.0769(10)
C21	0.0784(3)	0.2227(3)	0.6524(3)	0.0418(10)
C22	0.0241(3)	0.1593(3)	0.6438(3)	0.0521(12)
C23	-0.0624(3)	0.1630(4)	0.6007(4)	0.0654(15)
C24	-0.0977(3)	0.2342(4)	0.5656(4)	0.070(2)
C25	-0.0471(3)	0.2993(4)	0.5736(3)	0.0630(14)
C26	0.0406(3)	0.2946(3)	0.6164(3)	0.0544(13)
F2	0.0586(2)	0.0910(2)	0.6770(3)	0.0964(12)
C31	0.2226(3)	0.4105(3)	0.8457(3)	0.0436(11)
C32	0.1644(3)	0.4692(3)	0.8436(3)	0.0495(12)
C33	0.1877(4)	0.5427(3)	0.8800(3)	0.0627(15)
C34	0.2720(4)	0.5602(3)	0.9205(3)	0.0629(14)
C35	0.3324(4)	0.5038(3)	0.9242(3)	0.0617(14)
C36	0.3084(3)	0.4289(3)	0.8879(3)	0.0557(13)
F3	0.5822(2)	-0.0479(2)	0.8047(3)	0.0917(11)
C41	0.3346(3)	0.3417(2)	0.6511(3)	0.0417(10)
C42	0.3949(3)	0.3994(3)	0.6557(3)	0.0493(11)
C43	0.4565(3)	0.3908(4)	0.6193(3)	0.0618(14)
C44	0.4579(3)	0.3222(4)	0.5750(3)	0.0653(15)
C45	0.3985(4)	0.2646(3)	0.5686(3)	0.0639(14)
C46	0.3376(3)	0.2737(3)	0.6053(3)	0.0550(13)
F4	0.3927(2)	0.4665(2)	0.6988(2)	0.0751(9)

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors  $U_{ij}$

–78 °C 0.16 mol (15.4 ml) 2-Fluoranilin (99%, Aldrich) zugesetzt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und gibt tropfenweise 0.04 mol (5 ml) Siliciumtetrachlorid 99%, Riedel de Haën zu. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 h gerührt. Nach Abtrennung des entstandenen Niederschlages fallen bei 2 °C innerhalb von 3–4 d ca. 6.0 g transparente, tafelförmige Kristalle (Smp. 148 °C) aus. MS:  $m/z = 468$  (100%)  $[M]^+$ , 357 (8%)  $[M-H_2NR]^+$ , 246 (39%)  $[M-2H_2NR]^+$  + 111 (29%)  $H_2NR]^+$ , 91 (33%)  $[H_2NR-HF]^+$ ;  $R = C_6H_4F$

**Kristallstrukturanalyse:** Die-Kristall- und Molekülstruktur wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt (Enraf-Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer). Tabelle 1 faßt die kristallographischen Daten und die Details der Datensammlung zusammen. Die Struktur konnte durch Anwendung direkter Methoden (SHELXS-86) [3] gelöst und anschließend verfeinert werden (SHELXL-93) [4]. Die Positionen der H-Atome wurden unter Annahme  $sp^2$ -hybridisierter C- und N-Atome konstruiert und isotrop verfeinert. Tabelle 2 enthält die ermittelten Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter. Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3 und 4 wiedergegeben.

*N-(2-fluorophenyl)-Si,Si,Si,Si',Si',Si'-hexakis (2-fluorophenylamino) disilazan (2)*

**Darstellung und Eigenschaften:** 1 mmol (0.468 g) Silantetramin werden in 20 ml Toluol gelöst und in einen mit 0.50 mmol (0.04 g) Ammonium-carbamat (98%, Fluka) beschickten teflonverkleideten Autoklaven gegeben. Dieser wird 6 d auf 60 °C gehalten. Die organische Phase wird vom

**Tabelle 3.** Ausgewählte Bindungsabstände in **1** (Å)

Si–N2	1.703(4)	Si–N3	1.707(4)
Si–N1	1.707(4)	Si–N4	1.710(4)
N1–C11	1.393(5)	N2–C21	1.402(6)
N3–C31	1.403(6)	N4–C41	1.396(5)
C12–F1	1.348(5)	C22–F2	1.317(6)
C32–F3	1.329(6)	C42–F4	1.348(5)

**Tabelle 4.** Ausgewählte Bindungswinkel in **1** (°)

N2–Si–N3	104.9(2)	N2–Si–N1	104.5(2)
N3–Si–N1	119.3(2)	N2–Si–N4	119.5(2)
N3–Si–N4	105.1(2)	N1–Si–N4	104.5(2)
C11–N1–Si	130.3(3)	C21–N2–Si	130.7(3)
C31–N3–Si	127.7(3)	C41–N4–Si	127.7(3)
N1–C11–C16	122.8(4)	F1–C12–C13	119.7(4)
F1–C12–C11	116.9(4)	C22–C21–N2	121.3(4)
C26–C21–N2	122.3(4)	F2–C22–C23	119.0(5)
F2–C22–C21	117.2(4)	C32–C31–N3	121.6(4)
C36–C31–N3	121.9(4)	F3–C32–C33	119.6(4)
F3–C32–C31	117.3(4)	C42–C41–N4	121.5(4)
C46–C41–N4	122.7(4)	F4–C42–C43	119.5(4)
F4–C42–C41	117.1(4)		

**Tabelle 5.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **2**

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sup>a</sup></i> (Å <sup>2</sup> )
Si1	0.4570(2)	0.69684(15)	0.29608(14)	0.0492(6)
Si2	0.7206(2)	0.86182(15)	0.25745(13)	0.0481(6)
N1	0.5419(6)	0.6047(4)	0.3379(4)	0.055(2)
N2	0.2744(6)	0.6472(4)	0.2418(4)	0.056(2)
N3	0.4484(6)	0.7744(4)	0.3776(3)	0.052(2)
N4	0.5628(6)	0.7634(4)	0.2310(3)	0.0453(15)
N5	0.8251(6)	0.8529(4)	0.3573(3)	0.053(2)
N6	0.6601(6)	0.9703(4)	0.2577(4)	0.057(2)
N7	0.8389(6)	0.8642(4)	0.1903(4)	0.056(2)
C11	0.4745(9)	0.5144(6)	0.3689(5)	0.056(2)
C12	0.5345(10)	0.4324(7)	0.3671(5)	0.073(2)
C13	0.4740(12)	0.3396(7)	0.3908(6)	0.089(3)
C14	0.3455(13)	0.3275(7)	0.4207(6)	0.090(3)
C15	0.2835(10)	0.4083(8)	0.4262(6)	0.087(3)
C16	0.3462(9)	0.5010(6)	0.4007(5)	0.071(2)
F1	0.6649(6)	0.4453(3)	0.3379(4)	0.114(2)
C21	0.2047(9)	0.5613(6)	0.1865(5)	0.053(2)
C22	0.0515(11)	0.5433(7)	0.1494(5)	0.062(2)
C23	−0.0271(10)	0.4630(8)	0.0957(6)	0.078(3)
C24	0.0476(14)	0.3930(8)	0.0772(6)	0.092(3)
C25	0.2001(13)	0.4063(7)	0.1139(6)	0.084(3)
C26	0.2782(9)	0.4902(7)	0.1661(5)	0.069(2)
F2	−0.0233(5)	0.6133(4)	0.1687(3)	0.0883(15)
C31	0.3713(7)	0.8503(5)	0.3775(5)	0.044(2)
C32	0.3586(9)	0.8933(6)	0.4525(6)	0.059(2)
C33	0.2862(10)	0.9680(6)	0.4566(7)	0.074(3)
C34	0.2229(9)	1.0054(6)	0.3825(8)	0.075(3)
C35	0.2290(8)	0.9652(6)	0.3054(6)	0.067(2)
C36	0.3029(8)	0.8878(6)	0.3025(5)	0.057(2)
F3	0.4227(5)	0.8545(3)	0.5258(3)	0.0776(13)
C41	0.5182(10)	0.7285(6)	0.1419(6)	0.059(2)
C42	0.4109(12)	0.7648(8)	0.0850(7)	0.078(3)
C43	0.3725(12)	0.7366(9)	−0.0014(8)	0.107(4)
C44	0.4423(16)	0.6684(11)	−0.0295(8)	0.126(5)
C45	0.5487(14)	0.6316(8)	0.0259(9)	0.105(4)
C46	0.5864(12)	0.6583(7)	0.1117(7)	0.077(3)
F41	0.3576(10)	0.8251(8)	0.1080(6)	0.074(3)
F42	0.6683(10)	0.6210(7)	0.1575(7)	0.072(3)
C51	0.9074(8)	0.7822(6)	0.3919(5)	0.048(2)
C52	0.9835(9)	0.7945(6)	0.4765(6)	0.058(2)
C53	1.0665(9)	0.7295(8)	0.5154(5)	0.071(3)
C54	1.0720(9)	0.6469(7)	0.4692(6)	0.069(3)
C55	1.0001(9)	0.6336(6)	0.3845(6)	0.064(2)
C56	0.9182(8)	0.7002(6)	0.3454(5)	0.056(2)
F5	0.9763(5)	0.8758(4)	0.5227(3)	0.0829(14)
C61	0.7385(10)	1.0711(6)	0.2548(4)	0.056(2)
C62	0.6631(11)	1.1451(7)	0.2508(5)	0.067(2)

(contd.)

**Tabelle 5.** (Continued)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sup>a</sup></i> (Å <sup>2</sup> )
C63	0.7284(14)	1.2450(8)	0.2482(5)	0.085(3)
C64	0.8779(17)	1.2731(7)	0.2472(6)	0.100(4)
C65	0.9576(12)	1.2002(8)	0.2494(6)	0.096(3)
C66	0.8903(11)	1.1002(7)	0.2544(5)	0.077(3)
F6	0.5129(7)	1.1196(4)	0.2522(3)	0.099(2)
F71	0.8220(9)	0.8837(5)	0.1040(5)	0.054(2)
C72	0.9201(10)	0.8576(6)	0.0586(6)	0.068(2)
C73	0.9124(14)	0.8714(7)	-0.0251(7)	0.098(3)
C74	0.7973(16)	0.9101(8)	-0.0705(7)	0.108(4)
C75	0.6992(11)	0.9394(8)	-0.0291(7)	0.099(3)
C76	0.7111(9)	0.9268(6)	0.0576(6)	0.073(3)
F7	1.0345(6)	0.8191(4)	0.1042(3)	0.100(2)

<sup>a</sup>  $U_{eq}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors  $U_{ij}$

entstandenen amorphen Polymerisat und unter vermindertem Druck bis zum Auftreten einer leichten Trübung eingeengt. Über Nacht kristallisieren bei 2 °C *ca.* 0.07 g farblose Prismen (Smp. 167 °C). MS:  $m/z = 825$  (12)  $[M]^+$ , 174 (13%)  $[M-H_2NR]^+$ , 603 (7%)  $[M-2H_2NR]^+$ , 493 (9%)  $[M-3H_2NR]^+$  + 1, 111 (100%)  $[H_2NR]^+$ ;  $R = C_6H_4F$

*Kristallstrukturanalyse:* Die Daten zur Kristallstrukturanalyse (Enraf-Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer) des isolierten Disilazans sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Molekülstruktur wurde mit Hilfe direkter Methoden mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-93 [3, 4] gelöst bzw. verfeinert. Die unter Annahme  $sp^2$ -hybridisierter C- und N- Atome konstruierten H-Positionen wurden isotrop verfeinert. Die erhaltenen Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Tabelle 6 und 7 enthalten die ermittelten Bindungsabstände und -winkel.

**Tabelle 6.** Ausgewählte Bindungsabstände in **2** (Å)

Si1–N1	1.703(6)	Si1–N2	1.712(6)	Si1–N3	1.715(6)
Si1–N4	1.729(5)	Si2–N6	1.704(6)	Si2–N5	1.708(6)
Si2–N7	1.710(6)	Si2–N4	1.726(6)	N1–C21	1.405(8)
N2–C21	1.409(8)	N3–C31	1.391(8)	N5–C51	1.410(8)
N6–C61	1.416(9)	N7–C71	1.402(9)	N4–C41	1.452(9)
C12–F1	1.377(8)	C22–F2	1.379(8)	C32–F3	1.370(8)
C42–F41	1.154(11)	C46–F42	1.148(11)	C52–F5	1.359(8)
C62–F6	1.371(9)	C72–F7	1.366(9)		



**Tabelle 7.** Ausgewählte Bindungswinkel in **2** (°)

N1–Si1–N2	110.8(3)	N1–Si1–N3	108.9(3)
N2–Si1–N3	106.7(3)	N1–Si1–N7	108.6(3)
N2–Si1–N4	111.5(3)	N3–Si1–N4	110.3(3)
N5–Si2–N4	107.5(3)	N5–Si2–N6	111.6(3)
N4–Si2–N6	106.3(3)	N5–Si2–N7	107.8(3)
C11–N1–Si1	127.6(5)	C21–N2–Si1	133.5(5)
C31–N3–Si1	130.8(5)	C51–N5–Si2	132.0(5)
C61–N6–Si2	130.4(5)	C71–N7–Si2	131.7(5)
C41–N4–Si2	115.0(4)	C41–N4–Si1	115.7(4)
Si2–N4–Si1	129.3(3)	C12–C11–N1	119.8(7)
C16–C11–N1	124.1(7)	C13–C12–F1	118.2(9)
C11–C12–F1	116.8(8)	C22–C21–N2	119.5(7)
C26–C21–N2	124.8(8)	C23–C22–F2	119.0(9)
F2–C22–C21	116.5(8)	C32–C31–N3	121.6(7)
N3–C31–C36	122.3(7)	C33–C32–F3	119.8(9)
F3–C32–C31	115.9(8)	C42–C41–N7	120.9(8)
C46–C41–N7	120.2(8)	F4–C42–C41	119.9(11)
F4–C42–C43	118.0(13)	F4–C46–C45	120.0(12)
F4–C46–C41	121.2(11)	C52–C51–N5	119.4(7)
C56–C51–N5	123.6(7)	F5–C52–C53	118.9(8)
F5–C52–C51	117.8(8)	C62–C61–N6	119.5(8)
C66–C61–N6	124.0(7)	C61–C62–F6	118.3(8)
F6–C62–C63	117.5(10)	C76–C71–N7	124.7(8)
C72–C71–N7	119.9(8)	C73–C72–F7	118.9(10)
F7–C72–C71	116.3(8)		

**Tabelle 8.** <sup>29</sup>Si–NMR-Verschiebungswerte einiger SiN-Verbindungen

Verbindung	$\delta$ [ppm]	Lit.
Si(HNMe) <sub>4</sub>	–34,80	[10]
Si(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	–28,60	[11]
Si(HN-n-Bu) <sub>4</sub>	–40,45	[12]
Si(HNPh) <sub>4</sub>	–54,82	[12]
Si(HNPh-o-Cl) <sub>4</sub>	–54,84	[12]
Si(HNPh-o-F) <sub>4</sub> (1)	–57,02	diese Arbeit
{(F-o-PhNH) <sub>3</sub> Si} <sub>3</sub> NPh-o-F (2)	–52,59	diese Arbeit

## Dank

Wir danken dem *Fonds der chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung mit Sachmitteln.

**Literatur**

- [1] Breck DW (1974) Zeolite Molecular Sieves. Wiley, New York
- [2] Wannagat U (1964) Adv Chem Radiochem: 225–278
- [3] Sheldrick G (1986) Programme for Crystal Structure Determination Version SHELXS-86
- [4] Sheldrick G (1993) Programme for Crystal Structure Determination Version SHELXS-93
- [5] Reynolds JE (1889) J Chem Soc **5**: 474
- [6] Andrianov KA, Il'In MM, Talanov VN, Isakova LS, Sidorenko NA (1976) Polym Sci USSR **18**: 3147
- [7] Kanner B, King RE (1990) Am Chem Soc **224**: 607
- [8] Beilstein E<sub>4</sub> III 37
- [9] Lippmaa E, Mägi M, Samoson A, Engelhardt G, Grimmer A-R (1980) J Am Chem Soc **102**: 4889
- [10] Jansen M, Löffelholz J (1991) Diplomarbeit, *Löffelholz*, Universität Bonn
- [11] van den Berghe EV, van der Kelen GP (1976) J Organomet Chem **122**: 329
- [12] Pikies J, Wojnowski W (1983) Z Anorg Allg Chem **521**: 173

*Received March 16, 1995. Accepted (revised) May 2, 1995*