

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

VON MONOMEREN UND DIMEREN LIF-ADDUKTEN ZUM FREIEN IMINOSILAN

Dorothee Grosskopf^a; Lothar Marcus^a; Uwe Klingebiel^a; Mathias Noltemeyer^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen, Germany

To cite this Article Grosskopf, Dorothee , Marcus, Lothar , Klingebiel, Uwe and Noltemeyer, Mathias(1994) 'VON MONOMEREN UND DIMEREN LIF-ADDUKTEN ZUM FREIEN IMINOSILAN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 97: 1, 113 – 123

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408020734

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408020734>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

VON MONOMEREN UND DIMEREN LiF-ADDUKTEN ZUM FREIEN IMINOSILAN

DOROTHEE GROSSKOPF, LOTHAR MARCUS, UWE KLINGEBIEL* und
MATHIAS NOLTEMEYER†

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen, Germany

(Received July 26, 1994; in final form September 6, 1994)

The mono-lithium derivatives of the silylamines $R(CMe_3)_2SiNH_2$ form dimers $[R(CMe_3)_2SiNHLi \cdot TMEDA]_2$ ($R = Ph$ (**1**), $Me(2)$). **1** and **2** react with $(CMe_3)_2SiF_2$ to give $R(CMe_3)_2Si—NH—Si(CMe_3)_2F$ ($R = Ph$ (**3**), $R = Me$ (**4**)). A trisilazane **6** ($R = Ph$) is obtained as a by-product. $Ph(CMe_3)_2Si—NH—Si(CMe_3)_2Ph$ (**5**) is formed in the reaction of **1** with $Ph(CMe_3)_2SiF$. The lithium derivative of **3** crystallizes from thf as a momomeric LiF-adduct of an iminosilane ($Ph(CMe_3)_2Si—N=Si(CMe_3)_2FLi(thf)_3$, **7**). In the presence of tmeda a salt like amid is isolated ($[Ph(CMe_3)_2SiNSi(CMe_3)_2F]^{[O]} \cdot [Li(tmada)]^{[O]}$, **8**). The lithium derivative of **4** forms a dimer ($[Me(CMe_3)_2SiNLI(FSi(CMe_3)_2)_2]$, **9**) associated via Li—F contacts. **9** adds tmeda with formation of $Me(CMe_3)_2SiNLI(tmada)Si(CMe_3)_2F$ (**10**). In 12-crown-4 the salt $[Me(CMe_3)_2SiNSiF(CMe_3)_2]^{[O]} \cdot [Li(12-crown-4)]^{[O]}$ (**11**) results from **9**. **7** reacts with Me_3SiCl in the presence of thf by a fluorine/chlorine exchange. The free iminosilane **12** is thus obtained. The crystal structures of **7**, **8** and **9** have been determined.

Key words: Iminosilane, LiF-adducts, fluorosilylamides, crystal structures.

EINLEITUNG

Die ersten stabilen ungesättigten Element-Silicium-Verbindungen, Silaethene und Disilene wurden 1981 erhalten.^{1,2,3} 1986 wurden dann unabhängig zwei unterschiedliche Synthesewege für Iminosilane bekannt.^{4–7} Durch kinetische Stabilisierung wurden bisher drei freie Iminosilane sowie zwei THF-Addukte von Iminosilanen synthetisiert. Addukte von Iminosilanen sind auch mit $Ph_2C=O$, Aminen und LiF beschrieben.^{8–10}

Wiberg *et al.* entwickelten einen Syntheseweg, der über $N_2/NaCl$ - und LiCl-Eliminierung zum Iminosilan führt.^{4,5} Zwischenprodukte dieses Prozesses wurden nicht isoliert. Die Darstellungsmethode unseres Arbeitskreises basiert auf einem Fluor-Chlor-Austausch an lithiierten Fluorsilylaminen mit anschließender thermischer LiCl-Eliminierung. Lithiierte Aminofluor- und Aminochlorsilane wurden isoliert und NMR-spektroskopisch sowie röntgenkristallographisch charakterisiert.^{10,11} Ein wesentlicher Aspekt des von uns verfolgten Syntheseweges ist der Einsatz der Base THF, die eine Lockerung der SiF-Bindung bewirkt. Dadurch wird der Fluor-Chlor-Austausch erst ermöglicht.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir das Verhalten von Lithiumfluorsilylaminen in Abhängigkeit von Substituenten und Lösungsmitteln sowie die Synthese des Iminosilans $(Me_3C)_2Si=N—Si(CMe_3)_2Ph$ über sein monomeres LiF-Addukt.

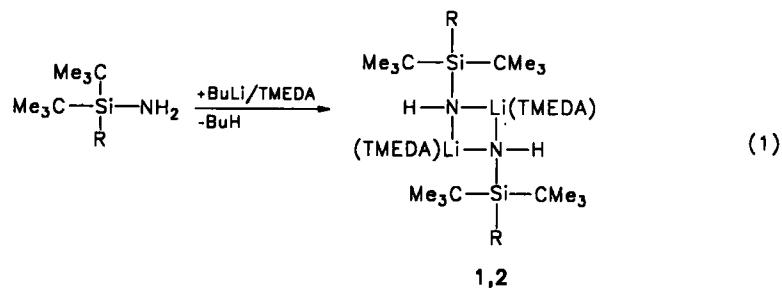
*Korrespondenzautor.

†Kristallstrukturanalyse.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

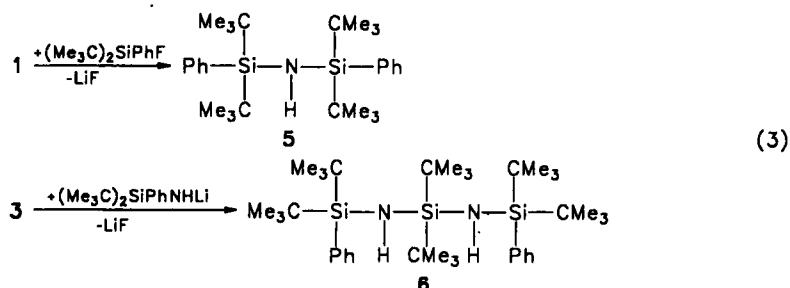
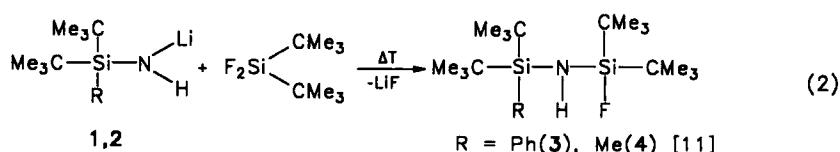
a) Lithiierte Aminosilane als Bausteine von Di- und Trisilazanen

Die Umsetzung kinetisch stabilisierter Aminosilane des Typs $(\text{CMe}_3)_2\text{SiRNH}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) mit BuLi führt zur Bildung der Lithiumderivate, die mit TMEDA als Dimere (1, 2) kristallisieren.¹² 1 und 2 ermöglichen in einer Reaktion mit Fluorsilanen den schrittweisen, gezielten Aufbau von Di- und Trisilazanen.^{11–13}



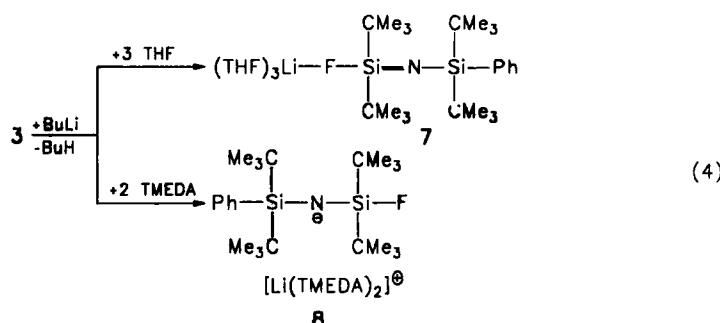
$\text{R} = \text{Ph}$ (1), Me (2).

So reagiert Di-*tert*.-butyldifluorsilan mit 1 und 2 zu Di-*tert*.-butylfluorsilyl(di-*tert*.-butylphenylsilyl)amin bzw. Di-*tert*.-butylfluorsilyl(di-*tert*.-butylmethylsilyl)amin (3, 4). 1 reagiert mit Di-*tert*.-butylfluorophenylsilan zu Bis(di-*tert*.-butylphenylsilyl)amin 5. 5 entsteht bereits als Minderkomponente bei der Synthese von 1. Bei der Darstellung von 3 wird als Nebenprodukt das Trisilazan 6 gebildet.



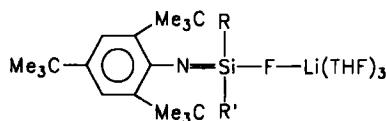
b) Lithium-Derivate von fluorfunktionellen Disilazanen

Wird 3 in *n*-Hexan/THF bzw. *n*-Hexan/TMEDA mit *n*-BuLi lithiiert, entstehen die Amide 7 bzw. 8. Sie kristallisierten nach Einengen der Lösungen in farblosen Kristallen aus.



7 kristallisiert als LiF-Addukt eines Iminosilans (Abbildung 1). Das Lithiumatom liegt vierfach koordiniert vor. Es besteht kein Li—N-Kontakt mehr. Die Koordinationssphäre des Lithiums wird durch Bindung an das Fluoratom sowie an drei Moleküle THF abgesättigt.

7 besitzt ein nahezu linear koordiniertes Stickstoffatom (176.3°) mit zwei voneinander deutlich unterschiedlichen Si—N-Bindungen. Der bemerkenswert kurze Si(2)—N(1)-Kontakt (160.8 pm) muß als Doppelbindungsabstand interpretiert werden.¹⁰ Im Vergleich zu den bisher untersuchten Strukturen entsprechender Systeme^{10,14} besitzt **7** die größte Linearität am Stickstoffatom.



Bindungslänge [pm] Si—N: 161.9 ($R = R' = \text{CHMe}_2$),¹⁰ 161.3 ($R = \text{CMe}_3$, $R' = \text{Me}$)¹⁴
Winkel [$^\circ$] C—N—Si: 172.1 ($R = R' = \text{CHMe}_2$),¹⁰ 160.6 ($R = \text{CMe}_3$, $R' = \text{Me}$)¹⁴

Das Siliciumatom Si(2) hat somit die Koordinationszahl 4. Die Koordination des Li an F bewirkt eine signifikante Dehnung der Si—F-Bindung. Die Li—F-Bindung ist ungewöhnlich kurz.¹⁴ Auffällig ist auch die große Winkelauflösung am Fluoratom (167.5°), die in soinem Ausmaß bei monomeren LiF-Addukten noch nicht beobachtet wurde (162.0° ,¹⁰ 156.6°).¹⁴ Bietet man jedoch der Lewis-Säure Lithium das chelatbildende TMEDA zur Koordinationsabsättigung an, werden statt des Adduktes getrennte Ionen gebildet (**8**). Die Röntgenstrukturanalyse von **8** zeigt, daß in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch nicht äquivalente Ionenpaare vorliegen (**8** und **8'**, Abbildung 2). Lithium ist vierfach koordiniert durch zwei Moleküle TMEDA. Vergleichbare Strukturen wurden bisher nur bei Verbindungen gefunden, in denen das Lithiumatom durch Kronenether komplexiert wird.^{15,16}

Die Si—N—Si-Winkel in **8** (169.7°) und **8'** (176.2°) zeigen eine größere Linearität als sie bei fluor- oder alkoxy-substituierten Systemen gefunden wurden (159.9° ,¹⁵ 162.6°).¹⁶ Die Si—N-Bindungslängen sind denen von **7** vergleichbar. Die Si—F-Bindungsabstände sind im Vergleich zu **7** durch die fehlende Koordination zum Lithium verkürzt. Für das Modellsystem $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}^\ominus$ wurde eine ab initio Berechnung durchgeführt.^{17,18} Die berechnete Bindungslänge beträgt 162.4 pm. Der Startwert für den Si—N—Si-Winkel wurde von 120° auf 180° optimiert. Die ex-

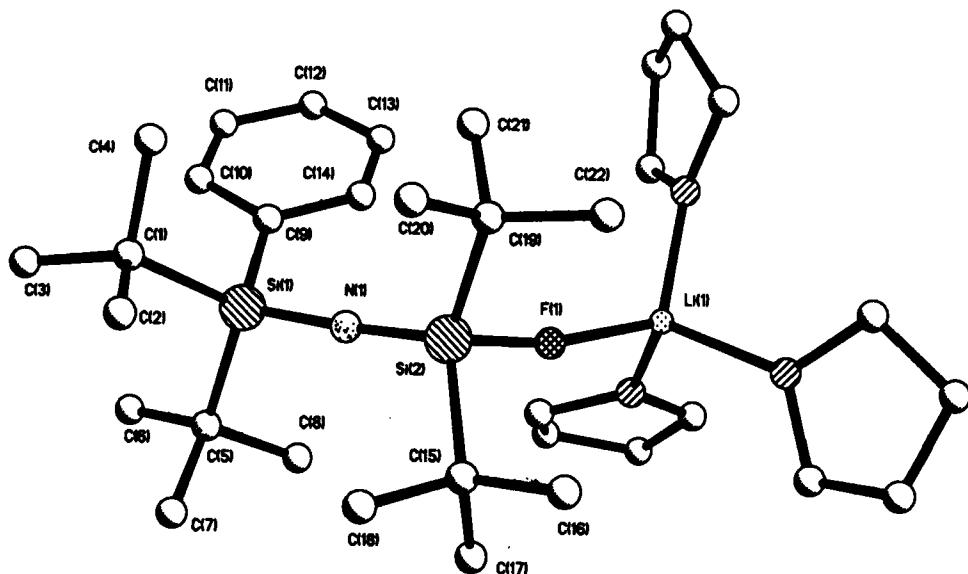


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von 7 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Si(1)—N(1) 165.2(2), Si(2)—N(1) 160.8(2), Si(2)—F(1) 169.2(2), F(1)—Li(1) 184.5(5), O—Li 192.9; Si(1)—N(1)—Si(2) 176.3(2), N(1)—Si(2)—F(1) 111.8(1), Si(2)—F(1)—Li(1) 167.5(3), N(1)—Si(1)—C(1) 111.3(1).

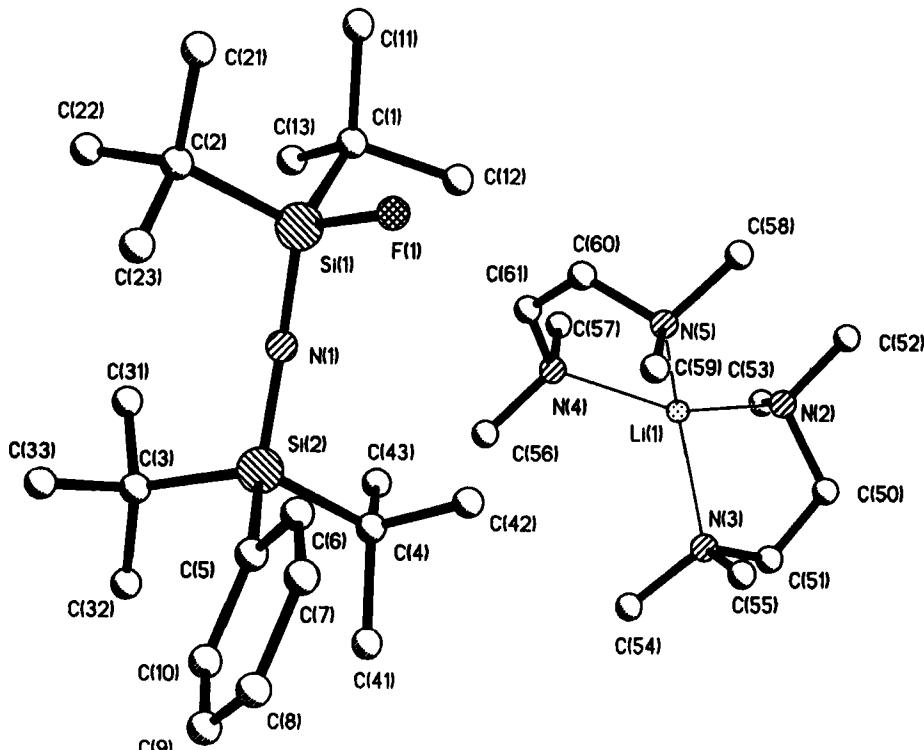
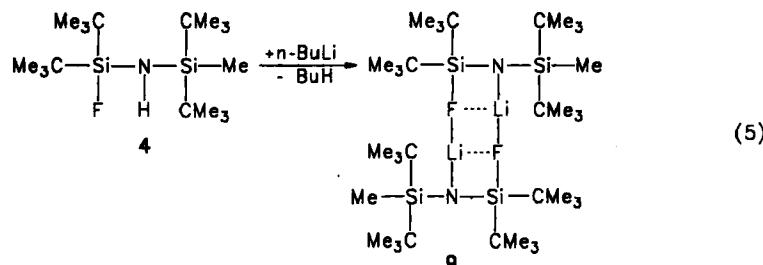


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von 8 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] von 8 und 8': Si(1)—N(1) 161.6(3), N(1)—Si(2) 164.5(3), Si(1)—F(1) 165.4(2); Si(1')—N(1') 161.8(3), N(1')—Si(2') 164.0(3), Si(1')—F(1') 165.1(2); Si(1)—N(1)—Si(2) 169.70(2), N(1)—Si(1)—F(1) 113.40(12), Si(1')—N(1')—Si(2') 176.20(2), N(1')—Si(1')—F(1') 113.63(12).

perimentellen Ergebnisse der Strukturanalysen von **7**, **8** und **8'** stimmen gut mit den berechneten Daten überein.

Das THF-Addukt der Lithiumverbindung von **4** diente als Vorstufe für die Darstellung eines Iminosilan-THF-Adduktes.¹¹ Uns interessierte der strukturelle Aufbau des Lithiumderivates von **4**, wenn es aus nichtkoordinierenden Lösungsmitteln erhalten wird. Bei der Lithiierung von **4** mit *n*-Butyllithium in Hexan isolierten wir **9¹⁹** (Gl. 5):



Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse bildet **9** ein Dimer über einen Li—F-Vierring (Abbildung 3).

Bisher war bei Lithiumderivaten von Fluorsilylaminen, die außer Stickstoff und Fluor keine weiteren Lewis-basischen Zentren enthalten, nur eine Dimerisierung über einen Li—N-Vierring beobachtet worden. Die Stickstoffatome sind sterisch zu sehr abgeschirmt, um als Koordinationspartner für Lithium in Frage zu kommen.

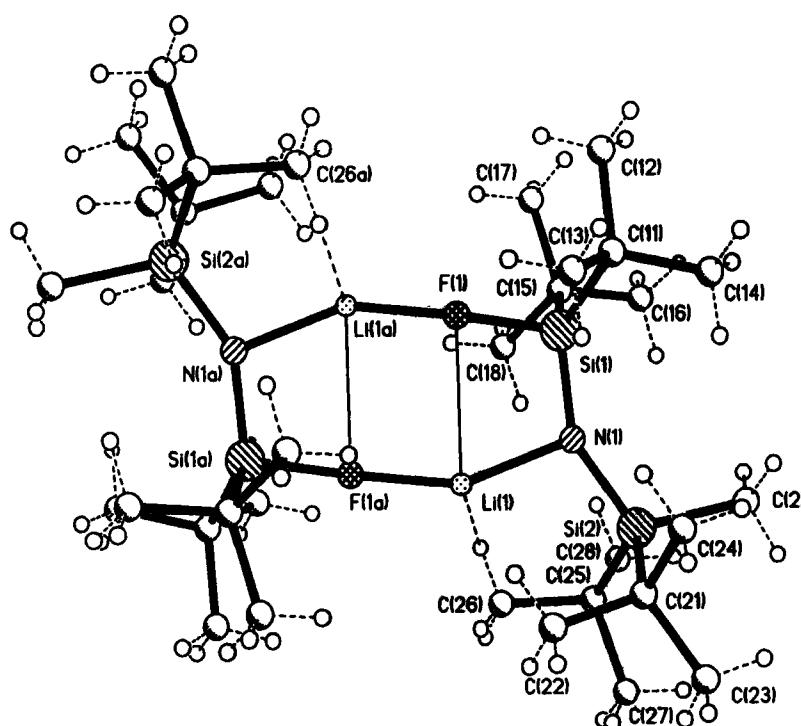


ABBILDUNG 3 Struktur von **9** im Kristall.

Der zentrale $(\text{FSiNLi})_2$ -Achtring ist zentrosymmetrisch, aber nicht exakt planar. F(1) und F(1a) weichen mit 9 pm am stärksten von der besten Ebene ab. Lithium ist durch zwei Fluoratome und ein Stickstoffatom insgesamt dreifach koordiniert. Aus den *tert*.-Butylgruppen zeigt jeweils eine Methylgruppe auf das Lithium, so daß es zu einem sehr kurzen Li—H₃C-Abstand von 215.7 pm kommt. Bemerkenswert ist die sehr kurze Li(1)—F(1a)-Bindung, die mit 177.1 pm den bisher kürzesten, in einer kovalenten Lithiumverbindung beobachteten Li—F-Abstand aufweist (zum Vergleich: der im LiF-Kristall gefundene Abstand beträgt 200.9 pm.^{20,21}). Im Gegensatz dazu steht der sehr lange Li(1)—F(1)-Abstand von 252.8 pm, der nur noch als schwache Wechselwirkung interpretiert werden kann. Trotz dieses starken Li(1)—F(1a)-Kontaktes wird in den ⁷Li- und ¹⁹F-NMR-Spektren bei Raumtemperatur keine LiF-Kopplung wie in anderen Lithiumderivaten mit kurzen Li—F-Abständen^{15,22} gefunden. Sie deutet sich aber bei tiefen Temperaturen im ⁷Li-NMR-Spektrum an. Auffällig ist außerdem die praktisch lineare Koordination der Fluoratome, wie sie der Li(1a)—F(1)—Si(1)-Winkel von 170.9° zeigt. Bei Verbindungen des Berylliums und des Bors mit Fluor sind ($p\pi$ - $p\pi$)-Rückbindungen vom Fluor zum jeweiligen Element allgemein anerkannt. Durch diesen Doppelbindungsanteil erfährt die Beryllium-Fluor- bzw. Bor-Fluor-Bindung eine Verstärkung und Kürzung. Zum Lithium, dem 1. Element der zweiten Periode, sollten solche ($p\pi$ - $p\pi$)-Rückbindungen ebenfalls möglich sein. Unter Berücksichtigung der gegenüber SiF₄ um ca. 10% gedehnten Si(1)—F(1)-Bindung deuten wir deshalb die experimentellen Befunde (Kürze der Bindung und annähernde Linearität am F) durch das Vorliegen von Doppelbindungsanteilen in der Li(1)—F(1a)-Bindung.

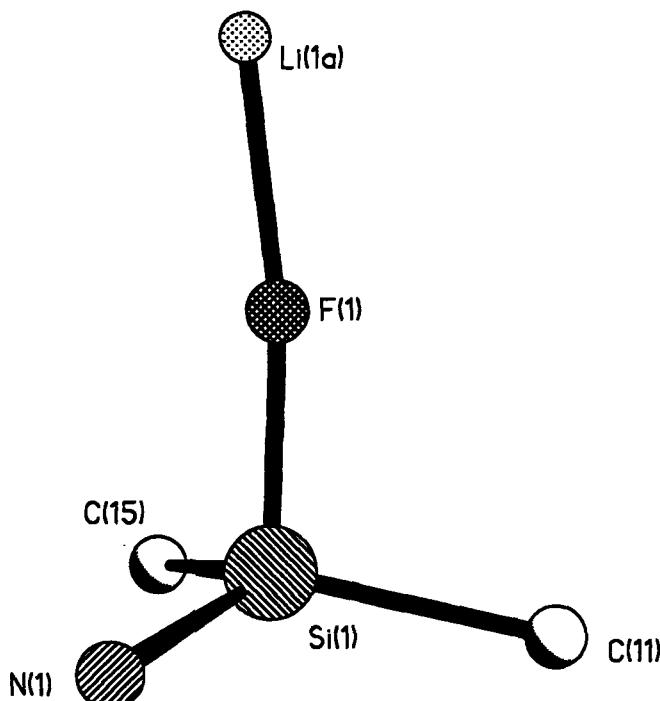


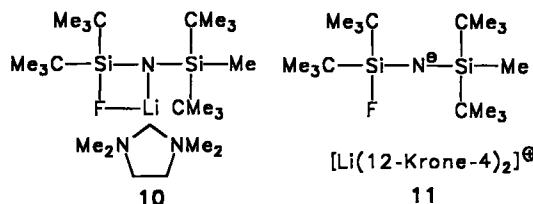
ABBILDUNG 4 Die $(\text{C}_2\text{Si}(1)\text{N})-(\text{LiF})$ -Einheit als Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 9.

TABELLE I
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] von 9

Si(1)-N(1)	164.7(2)	Si(1)-N(1)-Si(2)	148.9(1)
Si(1)-F(1)	169.9(1)	N(1)-Si(1)-F(1)	103.6(1)
N(1)-Si(2)	169.4(2)	N(1)-Si(1)-C(11)	116.8(1)
N(1)-Li(1)	190.2(6)	N(1)-Si(1)-C(15)	116.0(1)
Li(1)-F(1)	252.8(6)	F(1)-Si(1)-C(11)	100.4(1)
Li(1)-F(1a)	177.1(5)	F(1)-Si(1)-C(15)	98.8(1)
Li(1)-H(26c)	215.7	Si(1)-F(1)-Li(1a)	170.9(2)
		N(1)-Li(1)-F(1a)	154.3(3)

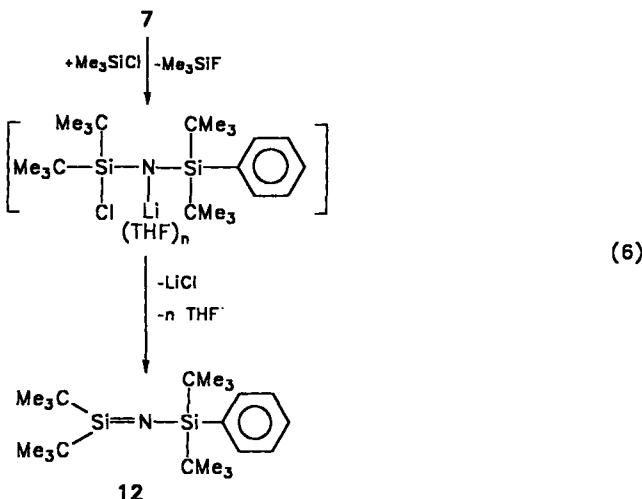
Ähnliche Beobachtungen wurden auch schon an einem anderen Lithiumderivat gemacht.²² Die Si(1)—N(1)-Bindung liegt mit 164.7 pm im Bereich einer Doppelbindung und ist kürzer als die N(1)—Si(2)-Bindung mit 169.4 pm. Der Si(1)—N(1)—Si(2)-Winkel beträgt 148.9°, die Winkelsumme der C₂Si(1)N-Einheit liegt bei 349.5°. Insgesamt ist Si(1) verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei aber die beiden *tert*-Butylgruppen und N(1) zur Ausbildung einer trigonal-planaren Umgebung neigen, wie die oben angeführte Winkelsumme und auch Abbildung 4 anschaulich zeigen. Die genannten Beobachtungen lassen es sinnvoll erscheinen, 9 analog den THF-Addukten von Iminosilanen als dimeres LiF-Addukt eines Iminosilans zu interpretieren. Tabelle I enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 9.

Wird 9 TMEDA als Donor angeboten, bildet sich 10. Das integrierte ¹H-NMR-Spektrum der gelösten Kristalle von 10 ergibt die Koordination eines Moleküls TMEDA pro Lithium. Diese Tatsache sowie die Verschiebungen im ²⁹Si-NMR-Spektrum (-10.19 SiMe , -2.27 SiF [ppm]) lassen nach einem Vergleich mit bekannten Strukturtypen¹⁵ den Vorschlag zu, daß 10 im Kristall als Kontaktionenpaar vorliegt. Auf die Durchführung einer Kristallstrukturanalyse wurde daher verzichtet. Läßt man 9 in *n*-Hexan mit 12-Krone-4 reagieren, entsteht 11. Das integrierte ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt die Koordination von zwei Molekülen 12-Krone-4 pro Lithium. Dies bedeutet, daß 11 analog zu 7 in Form von getrennten Ionen vorliegt.^{15,16} Die ¹⁹F- und ²⁹Si-NMR-Daten stützen diesen Strukturvorschlag. Gegenüber 10 erfährt das ¹⁹F-NMR-Signal wie erwartet eine Verschiebung zu tieferem Feld (¹⁹F-NMR [ppm]: 10: 11.29, 11: 14.78), die ²⁹Si-NMR-Signale eine Verschiebung zu höherem Feld (²⁹Si-NMR [ppm]: 10: -10.19 SiMe , -2.27 SiF ; 11: -19.69 SiF , -17.83 SiMe).



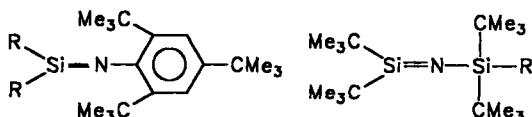
c) Darstellung eines freien Iminosilans

Wird 7 in Gegenwart der Lewis-Base THF mit Trimethylchlorsilan versetzt, so ist nach mehrständigem Röhren bei Raumtemp. eine Fluorsilanabspaltung beobachtbar. Thermische LiCl-Eliminierung aus dem entstehenden Lithium-chlorsilylamid im Vakuum führt zur Bildung des THF-freien Iminosilans 12, das destillativ gereinigt wurde (Gl. 6).



Das vergleichbare Lithiumderivat des Di-*tert*.-butylfluorsilyl)(di-*tert*.-butylmethylsilyl)-amins bildet dagegen unter gleichen Reaktionsbedingungen ein destillierbares Iminosilan-THF-Addukt.¹¹ Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten ist auf den Austausch der Phenyl- gegen die Methylgruppe zurückzuführen. Ein Vergleich der ²⁹Si-NMR-Spektren der Aminofluorsilane und der Lithiumderivate zeigt den partiell stärker Lewis-sauren Charakter der methylsubstituierten Verbindung, so daß hier die Base THF fest gebunden ist.

Vergleicht man die ²⁹Si-NMR-Teiffeldsignale der bekannten freien Iminosilane miteinander,⁵⁻⁷ so wird deutlich, daß das ungesättigte Siliciumatom in den N-Silyl-substituierten einen stärker Lewis-sauren Charakter als in den N-Aryl-substituierten Verbindungen besitzt. 80.43 ppm ist das am stärksten ins Tieffeld verschobene ²⁹Si-NMR-Signal der bisher bekannten (Si—N)-Verbindungen.



$$\begin{array}{ll} \delta^{29}\text{Si} = 60.3 \text{ ppm } (\text{R} = \text{CHMe}_2) & \delta^{29}\text{Si} = 78.3 \text{ ppm } (\text{R} = \text{CMe}_3)^5 \\ = 63.1 \text{ ppm } (\text{R} = \text{CMe}_3)^{6,7} & = 80.4 \text{ ppm } (\text{R} = \text{Ph}) \text{ 12} \end{array}$$

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuche wurden unter Inertgas durchgeführt. ¹H-, ⁷Li-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR-Spektren TMS int., LiCl ext., Bruker AM 250- oder MSL 400-Kernresonanzgerät. ¹⁹F-NMR-Spektren: C₆F₆ ext., Bruker WP

80 SY-, AM 250- oder MSL 400-Kernresonanzgerät. 30%ige Lösungen, CDCl_3 (3, 5, 6), C_6D_6 (1, 2, 7, 8, 9, 10), C_6D_6 /THF (11), C_6D_6 /Toluol (12). Die Molmassenbestimmungen wurden massenspektroskopisch mit einem Varian CHS- einem Finnigan MAT 8200- oder 9500-Gerät bei einer Elektronenenergiedichte von 70 eV vorgenommen.

Lithiierte Aminosilane (1 und 2). 0.01 mol Amino-di-*tert*.-butylmethyldisilan (1) bzw. Amino-di-*tert*.-butylphenylsilan (2) werden in 20 ml *n*-Hexan/THF gelöst und unter Rühren mit 0.01 mol *n*-Butyllithium erhitzt. Die Lithiumverbindungen kristallisieren nach Einengen der Lösung aus.

*Bis(lithium(di-*tert*.-butylphenylsilyl)amid-TMEDA-Addukt) (1).* $\text{C}_{30}\text{H}_{76}\text{Li}_2\text{N}_6\text{Si}_2$ (591.0); Ausbeute: 2.35 g (80%); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.02$ (SiMe_3 , 6H), 1.14 (SiCMe_3 , 36H), 1.97 (TMEDA, 32H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -1.80$ (SiMe_3), 21.35 (SiCC_3), 29.99 (SiCC_3), 46.32 (NCH_3), 57.28 (NCH_2); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 7.43$.

*Bis(lithium(di-*tert*.-butylmethylsilyl)amid-TMEDA-Addukt) (2).* $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{Li}_2\text{N}_6\text{Si}_2$ (715.2); Ausbeute: 2.86 g (80%); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.01$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 36H), 2.04 (NCH_3 , 24H), 2.15 (NCH_2 , 8H), 7.22–7.66 (SiPh , 10H, m); $^7\text{Li-NMR}$: $\delta = 1.17$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 19.98$ (SiCC_3), 28.79 (SiCC_3), 46.22 (NCH_3), 57.80 (NCH_2), 127.52–135.95 (SiPh); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -1.38$.

Silylamine 3, 5 und 6. 0.1 mol 1 werden in 50 ml *n*-Hexan/THF mit 0.1 mol Di-*tert*.-butyldifluorsilan (3, 6) bzw. 0.1 Di-*tert*.-butyldifluorophenylsilan (5) in 70 ml *n*-Heptan versetzt. Das Lösungsmittel wird bis ca. 80°C abdestilliert und das Reaktionsgemisch mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt. Die Rohprodukte werden in Vakuum von enstandenem Lithiumfluorid getrennt und durch Destillation bei 0.01 mbar gereinigt.

*Di-*tert*.-butyldifluorosilyl(di-*tert*.-butylphenylsilyl)amin (3).* $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{FNSi}_2$ (395.7); Ausbeute: 23.7 g (60%); Schmp. 72°C; MS (E.I.-Messung): 338(100) [$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9$] $^+$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.02$ (F $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 18H, d, $^4J_{\text{HF}} = 0.9$ Hz), 1.11 ($\text{PhSiC}(\text{CH}_3)_3$, 18H), 7.32 ($\text{Ph}(\text{H-3}, \text{H-4}, \text{H-5})$, 3H, m), 7.8 ($\text{Ph}(\text{H-2}, \text{H-6})$ 2H, m); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 20.92$ (PhSiCC_3), 20.98 (FSiCC_3 , d, $^2J_{\text{CF}} = 16.1$ Hz), 28.00 (PhSiCC_3), 29.94 (FSiCC_3 , d, $^3J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz), 126.89 ($\text{Ph}(\text{C-1/C-4})$), 127.12 ($\text{Ph}(\text{C-1/C-4})$), 128.77 ($\text{Ph}(\text{C-2}, \text{C-6/C-3}, \text{C-5})$), 135.86 ($\text{Ph}(\text{C-2}, \text{C-6/C-3}, \text{C-5})$); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 4.65$ (FSi, d, $^4J_{\text{HF}} = 0.9$ Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 0.86$ (PhSi , d, $^3J_{\text{SiF}} = 1.3$ Hz), 2.03 (FSi, d, $^1J_{\text{SiF}} = 305.6$ Hz).

*Bis(di-*tert*.-butylphenylsilyl)amin (5).* $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{NSi}_2$ (153.9); Ausbeute: 7.7 g (50%), Schmp. 94°C; MS (El-Messung): 396(100) [$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9$] $^+$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.20$ (NH , 1H), 1.15 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 36H), 7.20 ($\text{Ph}(\text{H-3}, \text{H-4}, \text{H-5})$, 6H, m), 7.65 ($\text{Ph}(\text{H-2}, \text{H-6})$, 4H, m); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.96$ (CC_3), 29.92 (CC_3), 126.65 ($\text{Ph}(\text{C-2}, \text{C-6/C-3}, \text{C-5})$), 128.71 ($\text{Ph}(\text{C-1/C-4})$), 135.96 ($\text{Ph}(\text{C-1/C-4})$), 136.48 ($\text{Ph}(\text{C-2}, \text{C-6/C-3}, \text{C-5})$); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 0.36$.

*1,1,3,3,5,5-Hexa-*tert*.-butyl-1,5-diphenyl-1,3,5-trisilazan (6).* $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{Si}_3$ (611.2). Ausbeute: 12.2 g (20%); Schmp. 141°C; MS (El-Messung): 553(100) [$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9$] $^+$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.08$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 18H), 1.09 ($\text{PhSiC}(\text{CH}_3)_3$, 36H), 7.32 ($\text{Ph}(\text{H-3}, \text{H-4}, \text{H-5})$, 6H, m), 7.94 ($\text{Ph}(\text{H-2}, \text{H-6})$, 4H, m); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.97$ (PhSiCC_3), 23.30 (SiCC_3), 30.03 (PhSiCC_3), 30.21 (SiCC_3), 126.90 ($\text{Ph}(\text{C-2}, \text{C-6/C-3}, \text{C-5})$), 128.82 ($\text{Ph}(\text{C-1/C-4})$), 136.14 ($\text{Ph}(\text{C-2}, \text{C-6/C-5}, \text{C-5})$), 136.22 ($\text{Ph}(\text{C-1/C-4})$); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -0.55$ ((H_3C)₃CSi), -0.29 (PhSi).

Lithiumamide 7 und 8. 0.01 mol 3 werden in 30 ml *n*-Hexan/THF (9) bzw. *n*-Hexan/TMEDA (10) mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium versetzt und ½ h unter Rückfluß erhitzt. Die Lithiumverbindungen kristallisieren nach kurzer Zeit aus der klaren Lösung aus.

*Di-*tert*.-butyl(di-*tert*.-butylphenylsilyl)iminojsilan-LiF-Addukt (7).* $\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{FLiNO}_3\text{Si}_2$ (618.0); Ausbeute: 6.18 g (100%); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.30$ ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$, 12H), 1.33 ($\text{PhSiC}(\text{CH}_3)_3$, 18H), 1.43 (FSiC(CH₃)), 18H, d, $^4J_{\text{HF}} = 1.0$ Hz), 3.41 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$, 12H), 7.92 ($\text{Ph}(\text{H-2}, \text{H-6})$, 2H, m), 8.09 ($\text{Ph}(\text{H-3}, \text{H-4}, \text{H-5})$, 3H, m); $^7\text{Li-NMR}$: $\delta = 0.002$ (d, $^1J_{\text{LF}} = 6.8$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.39$ (PhSiCC_3 , d, $^4J_{\text{CF}} = 1.4$ Hz), 23.39 (FSiCC₃, d, $^2J_{\text{CF}} = 20.6$ Hz), 25.56 ($\text{O}(\text{C}_2\text{C}_3)$), 29.78 (PhSiCC_3), 30.65 (FSiCC₃), 67.95 ($\text{O}(\text{C}_2\text{C}_3)$), 127.64 ($\text{Ph}(\text{C-2}, \text{C-6/C-3}, \text{C-5})$), 128.02 ($\text{Ph}(\text{C-1/C-4})$); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 12.00$ (FSi, d, $^1J_{\text{SiF}} = 126.9$ Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -17.60$ (PhSi , d, $^3J_{\text{SiF}} = 6.3$ Hz), -5.05 (FSi, d, $^1J_{\text{SiF}} = 126.9$ Hz).

*Bis(tmada)lithium-(di-*tert*.-butylfluorosilyl)(di-*tert*.-butylphenylsilyl)amid (8).* $\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{FLiN}_2\text{Si}_2$ (634.1); Ausbeute: 6.3 g (100%), Schmp. 101°C; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.28$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 18H), 1.38 (FSiC(CH₃)), 18H, d, $^4J_{\text{HF}} = 1.2$ Hz), 2.02 (NCH_3 , 24H), 2.08 (NCH_2 , 8H), 7.16 ($\text{Ph}(\text{H-2}, \text{H-6})$, 2H, m), 8.18 ($\text{Ph}(\text{H-3}, \text{H-4}, \text{H-5})$, 3H, m); $^7\text{Li-NMR}$: $\delta = 0.01$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.46$ (PhSiCC_3), 23.67 (FSiCC₃, d, $^4J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz), 30.58 (FSiCC₃, d, $^2J_{\text{CF}} = 21.1$ Hz), 31.30 (PhSiCC₃, d, $^3J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz), 48.25 (NCH_3), 57.98 (NCH_2), 126.41 ($\text{Ph}(\text{C-2}, \text{C-6/C-3}, \text{C-5})$), 127.32 ($\text{Ph}(\text{C-1/C-4})$), 136.66 ($\text{Phn}(\text{C-2}, \text{C-5/C-3},$

C-5)), 144.63 (Ph (C-1/C-4)); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 16.53$; $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -16.85$ (PhSi, d, $^3J_{\text{SiF}} = 10.1$ Hz), -5.06 (FSi, d, $^1J_{\text{SiF}} = 255.6$ Hz).

Verbindung 9. 0.01 mol Di-*tert*.-butylfluorsilyl(di-*tert*.-butylmethylsilyl)amin in 50 ml Hexan werden mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung durch Anlegen von Vakuum auf ungefähr die Hälfte eingeengt. Der ausgefallene Niederschlag wird durch Erhitzen in Lösung gebracht. **9** kristallisiert bei 0°C aus.

Lithium-(di-*tert*.-butylfluorsilyl)(di-*tert*.-butylmethylsilyl)amid (9). $\text{C}_{33}\text{H}_{78}\text{F}_2\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si}_4$ (679.2); Ausbeute: 3.1 g (90%); $^7\text{Li-NMR}$: $\delta = 0.54$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -1.78$ (SiC), 22.13 (SiCC_3), 22.67 (FSiCC₃, d, $^3J_{\text{CF}} = 22.5$ Hz), 29.34 (CC₃), 30.22 (CC₃); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 7.4$; $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -1.78$ (SiMe), 3.5 (SiF, d (verbreitetes Signal)).

Verbindungen 10 und 11. 0.005 mol **9** in 20 ml *n*-Hexan werden mit 2 ml TMEDA (**10**) bzw. 0.01 mol 12-Krone-4 (**11**) versetzt. **10** kristallisiert nach ca. 2 d bei Raumtemp. aus. Für **11** wird der entstehende Niederschlag mit THF in Lösung gebracht. Unter Aufbewahrung der Lösung bei –30°C kristallisiert **11** nach ca. einer Woche aus.

Lithium-(di-*tert*.-butylfluorsilyl)(di-*tert*.-butylmethylsilyl)amid-TMEDA-Addukt (10). $\text{C}_{23}\text{H}_{55}\text{FLiN}_3\text{Si}_2$ (455.8); Ausbeute: 2.1 g (92%); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.30$ (SiMe, 3H), 1.24 (SiCMe₃, 18H), 1.33 (FSiCMe₃, 18H, d, $^4J_{\text{HF}} = 1.1$ Hz), 1.67 (NCH₂, 4H), 1.90 (NMe, 12 H); $^7\text{Li-NMR}$: $\delta = 0.07$ (d, $J_{\text{LiF}} = 5.7$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -0.81$ (SiC, d, $^4J_{\text{CF}} = 2.0$ Hz, 22.34 (SiCC₃, d, $^4J_{\text{CF}} = 0.3$ Hz), 22.80 (FSiCC₃, d, $^2J_{\text{CF}} = 20.3$ Hz), 30.10 (FSiCC₃, d, $^3J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz), 30.83 (SiCC₃), 46.81 (NMe), 57.29 (NCH₂); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 11.29$ (FSi, q, $J_{\text{FLi}} = 5.7$ Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -10.19$ (SiMe, d, $^3J_{\text{SiF}} = 13.5$ Hz), –2.27 (SiF, d, $^1J_{\text{SiF}} = 255.1$ Hz).

Lithium-di-*tert*.-butylfluorsilyl(di-*tert*.-butylmethylsilyl)amid-bis(12-Krone-4)-Addukt (11) $\text{C}_{33}\text{H}_{71}\text{FLiNO}_4\text{Si}_2$ (692.0); Ausbeute: 6.0 g (86%); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.31$ (SiMe, 3H), 1.39 (SiCMe₃, 18H), 1.40 (FSiCMe₃, 18H, d, $^4J_{\text{HF}} = 0.7$ Hz), 3.45 (12-Krone-4, 32 H); $^7\text{Li-NMR}$: $\delta = -1.08$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -1.39$ (SiC, d, $^4J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz), 22.63 (CC₃)*, 22.79 (CC₃), 22.81 (CC₃), 22.88 (CC₃), 30.84 (CC₃), 32.06 (CC₃), 69.82 (12-Krone-4). * Die Signale der quartären Kohlenstoffatome der tert.-Butylgruppen spalten im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum jeweils zu Dubletts auf, die jedoch ineinander verschoben sind, so daß auf eine Zuordnung und eine Bestimmung der $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten verzichtet wurde; $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 14.78$; $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -19.69$ (SiF, d, $^1J_{\text{SiF}} = 296.8$ Hz), –17.83 (SiMe).

Iminosilan (12). 0.02 mol **9** werden in THF vollständig gelöst und mit 0.025 mol Trimethylchlorsilan versetzt. Die Reaktionslösung wird 10 h geführt. Die Trimethylfluorosilanabspaltung wurde $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. **12** wird vom Lithiumchlorid getrennt und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Di-*tert*.-butyl(di-*tert*.-butylphenylsilylimino)silan (12). $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{NSi}_2$ (375.5); Ausbeute: 6.8 g (90%), Sdp. 108°C/0.01 Torr; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.12$ (PhSiC(CH₃)₃, 18H), 1.21 (N=SiC(CH₃)₃, 18H), 7.20–7.90 (PhSi); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.08$ (PhSiCC₃), 21.54 (N=SiCC₃), 29.25 (PhSiCC₃), 29.75 (N=SiCC₃), 126.91 (Ph (C-3, C-5)), 128.03 (Ph (C-4)), 135.91 (Ph (C-2, C-6)), 140.43 (Ph (C-1)); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -13.33$ (PhSi, d, d, $^1J_{\text{SiC(Ph)}} = 33.26$ Hz, $^1J_{\text{SiC(i-Bu)}} = 30.33$ Hz), 80.43 (N=Si).

Kristallstrukturuntersuchungen von **7**, **8** und **9**

Die Intensitätsmessungen für Verbindung **7** wurde bei Raumtemperatur, für **8** und **9** bei –120°C auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mokα-Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) durchgeführt, die Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELLXS-90 bzw. SHELLXTL PLUS und SHELLXL-93. Die Strukturen wurden mit "Direkten Methoden" gelöst und nach dem Kleinstes-Quadrat-Verfahren verfeinert. Alle Nichtwasserstoffe wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern versehen, die Wasserstoffatome geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58480, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristallographische Daten

7: Kristallgröße 0.4 × 0.6 × 1.0 mm, Raumgruppe P2₁/n, $a = 1933.4$ (4), $b = 1146.1$ (2), $c = 1970.7$ (4) pm, $\beta = 118.37$ (3)°, $V = 3.842$ (2) nm³, $Z = 4$, $D_{\text{ber.}} = 1.068$ Mg m^{–3}, $\mu = 0.127$ mm^{–1},

Anzahl der gemessenen Reflexe ($2\Theta_{\max} = 45^\circ$) 5121, unabhängige 5006, beobachtete [$F > 3.0\sigma(F)$] 4233, $R = 0.0567$, $R_w = 0.0720$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$], verfeinerte Parameter 379, letzte Differenz-Fourier-Synthese: größtes Maximum 0.48×10^{-6} , größtes Minimum $-0.47 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

8: Kristallgröße $0.7 \times 0.4 \times 0.4$ mm, Raumgruppe $\bar{P}\bar{I}$, $a = 1500.6(3)$, $b = 1671.7(4)$, $c = 1879.3(4)$ pm, $\alpha = 93.94(2)^\circ$, $\beta = 107.720(10)^\circ$, $\gamma = 109.670(10)^\circ$, $V = 4.151(2)$ nm 3 , $Z = 4$, $D_{\text{ber.}} = 1.015$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 0.116$ mm $^{-1}$, Anzahl der gemessenen Reflexe ($2\Theta_{\max} = 45^\circ$) 14608, Verfeinerung an 10729 unabhängigen F^2 : $wR2 = 0.1572$, konventioneller R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]: $R = 0.0582$ [$w = 1/(\sigma^2(F_0) + (0.06 P)^2 + 6.6 P)$, wobei $P = (F_0^2 + 2 F_c^2/3)$], verfeinerte Parameter 770, letzte Differenz-Fourier-Synthese: größtes Maximum 0.76×10^{-6} , größtes Minimum $-0.43 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

9: Kristallgröße $0.5 \times 0.5 \times 1.0$ mm, Raumgruppe $\bar{P}\bar{I}$, $a = 884.0(2)$, $b = 1138.1(3)$, $c = 1287.6(3)$ pm, $\alpha = 105.12(2)^\circ$, $\beta = 105.57(1)^\circ$, $\gamma = 108.29(1)^\circ$, $V = 1.0974(6)$ nm 3 , $Z = 1$, $D_{\text{ber.}} = 1.03$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 0.161$ mm $^{-1}$, Anzahl der gemessenen Reflexe ($2\Theta_{\max} = 45^\circ$) 2861, unabhängige 2854, beobachtete [$F > 3.0\sigma(F)$] 2585, $R = 0.0447$, $R_w = 0.0643$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$], verfeinerte Parameter 200, letzte Differenz-Fourier-Synthese: größtes Maximum 0.28×10^{-6} , größtes Minimum $-0.28 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung bei dieser Arbeit.

LITERATUR

1. A. G. Brook, S. C. Nyberg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang und W. Wong-Ng., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5667 (1982).
2. M. J. Fink, R. West und J. Michl, *Science*, **214**, 1343 (1981).
3. M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West und J. Michl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1010** (1983).
4. N. Wiberg, K. Schurz und G. Fischer, *Angew. Chem.*, **97**, 1053 (1985).
5. N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 591 (1986).
6. M. Hesse und U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, **98**, 639 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 649 (1986).
7. D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 1237 (1987).
8. N. Wiberg und K. Schurz, *Chem. Ber.*, **121**, 581 (1988).
9. N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller und J. Riede, *Angew. Chem.*, **100**, 979 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 935 (1988).
10. R. Boese und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, **315**, C17 (1986).
11. S. Walter, U. Klingebiel und D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.*, **412**, 319 (1991).
12. T. Kottke, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, U. Pieper, S. Walter und D. Stalke, *Chem. Ber.*, **124**, 1941 (1991).
13. U. Klingebiel und N. Vater, *Chem. Ber.*, **116**, 3277 (1983).
14. D. Stalke, U. Pieper, S. Vollbrecht und U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1513 (1990).
15. K. Dippel, U. Klingebiel und D. Schmidt-Bäse, *Z. anorg. allg. Chem.*, **619**, 836 (1993).
16. U. Pieper, S. Walter, U. Klingebiel und D. Stalke, *Angew. Chem.*, **102**, 218 (1990); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 209 (1990).
17. GAUSSIAN 88, M. J. Frisch, M. Head-Gordon, W. B. Schlegel, K. Radhavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whitside, R. Seger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. R. Stewart, E. M. Flunder, S. Topiol und J. A. Pople, GAUSSIAN Inc., Pittsburgh, PA, USA.
18. P. J. Hohen, L. Random, P. von R. Schleyer und J. A. Pople, "Ab initio Molecular Orbital Theory," Wiley, New York (1986).
19. N. Auner und J. Weis, "Organosilicon Chemistry," VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994) p. 34.
20. N. N. Greenwood und A. Earnshaw, "Chemie der Elemente," VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988), 103 und dort zitierte Literatur.
21. Für gasförmiges, monomeres Lithiumfluorid wurde ein Kern-Kern-Abstand von 156.4 pm berechnet, siehe K. P. Huber und G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules," New York, Toronto (1979).
22. S. Walter, U. Klingebiel und M. Noltemeyer, *Chem. Ber.*, **125**, 783 (1992).