

Von Fluorsilylamiden zu Element-Silylamiden und Iminosilanen

From Fluorosilylamides to Element-Silylamides and Iminosilanes

Michael Jendras, Uwe Klingebiel und Mathias Noltemeyer

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

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. U. Klingebiel, Fax: 0551 393373;
E-mail: uklinge@gwdg.de

Z. Naturforsch. **58b**, 246–256 (2003); eingegangen am 5. November 2002

Ethyltrifluorosilane reacts with *tert*-butyllithium in a molar ratio 1:2 to give Et(CMe₃)₂SiF (**1**), which forms the aminosilane, Et(CMe₃)₂SiNH₂ (**2**) in the reaction with NaNH₂. The lithium salt of **2** and (Me₃C)₂SiF₂ gives (Me₃C)₂SiF—NHSi(CMe₃)₂Et (**3**). **3** reacts with BuLi to give the lithium salt, (Me₃C)₂SiF—NLi—Si(CMe₃)₂Et (**4**). *tert*-Butyl-(di-*tert*-butylfluoro)-silylaminoalanes (Me₃C)₂SiF—NCMe₃—AlR₂, R = Me (**5**), Et (**6**) are formed in the reaction of (Me₃C)₂SiF—NLi CMe₃ (**I**) and ClAlR₂. The lithium salt (Me₃C)₂SiF—NLi—Si(CMe₃)₂Me (**III**) reacts with BF₃ under formation of the bis(silyl)aminodifluoroborane (Me₃C)₂SiF—N(BF₂)Si(CMe₃)₂Me (**7**). In the reaction of **I** with F₃SiPh rotamers of (Me₃C)₂SiF—NCMe₃SiF₂Ph (**8**) are obtained.

Stannyl-silylamines are prepared in reactions of the lithium salts (Me₃C)₂SiF—NLiR, R = CMe₃ (**I**), SiF(CMe₃)₂ (**II**); Si(CMe₃)₂Me (**III**) and the chlorostannanes ClSnMe₃ (**9,10,11**) and Cl₂SnPh₂ (**12**), (Me₃C)₂SiF—NSnMe₃—Si(CMe₃)₂R (**9**: R = F, **10**: R = Me), (Me₃C)₂SiF—NSnMe₃CMe₃ (**11**), (Me₃C)₂SiF—NCMe₃SnClPh₂ (**12**). The NMR spectra of **9** and **10** prove the existence of rotamers.

The reaction of **III** with Me₃SiOSO₂CF₃ in *n*-hexane leads to the formation of the tris(silyl)amine **13**, (Me₃C)SiF—NSi(CMe₃)₂Si(CMe₃)₂Me. However, the analogous reaction of **III** and **4** with Me₃SiOSO₂CF₃ in thf leads to the formation of the stable iminosilanes **14** and **15**, (Me₃C)₂Si=N—Si(CMe₃)₂R, R = Me (**14**), Et (**15**) crystal structures of **7** and **12** are presented.

Key words: Aluminium-, Boryl-, Stannylaminosilanes, Rotational Barrier, Rotamers, Iminosilanes

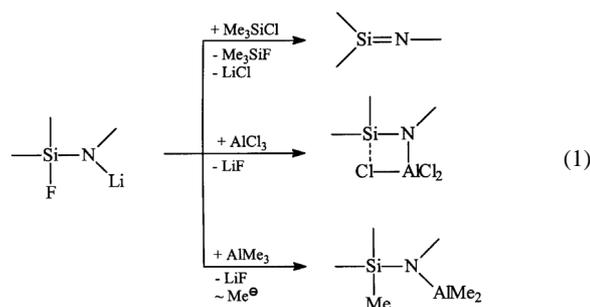
Einleitung

Die Pionierarbeit beim Einsatz voluminöser Silylamidgruppen in der Element Stickstoff-Chemie leisteten Bürger und Wannagat [1, 2]. Inzwischen zeugen mehrere Übersichtsarbeiten von bemerkenswerten präparativen Ergebnissen, die mit Hilfe dieser Substanzklasse erhalten wurden [2–4].

Elemente wurden in Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl und in ungewöhnlichen Oxidationsstufen stabilisiert. Imine der schwereren Hauptgruppenelemente, z.B. die des Schwefels, Phosphors oder Silicium konnten isoliert werden [3–5].

Unser Beitrag zur Chemie der Silylamide basiert auf der Einführung der Fluorsilylgruppe und der Alkalifluorsilylamide [5]. Wir konnten zeigen, dass diese Verbindungen zum Teil als Amide, mit ungesättigten Verbindungen und Lewis-Säuren aber als Iminosilane reagieren [5–7]. Die hohe Reaktivität der Fluorsilane erlaubte die Substitution des N-Atoms

mit sehr sperrigen Silylgruppen, die z.B. zur Darstellung nicht koordinierter Iminosilane [8,9], monomerer Dimethylalanyl-silylamine – unter Methanid-Ionenwanderung vom Aluminium zum Silicium – und der ersten Amino-siliceno-trichloroaluminat führte (Gl. (1)) [5–9].

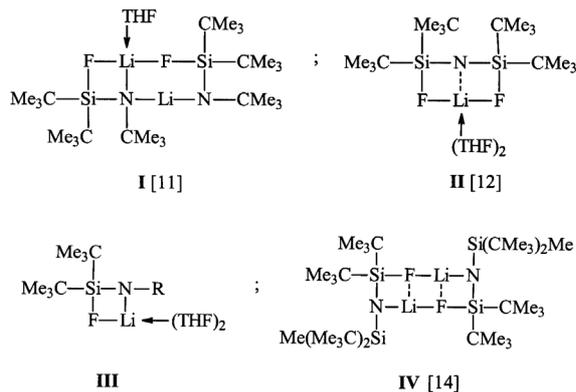


Ein NMR-spektroskopisch interessanter Befund war der Nachweis einer gehinderten Si—N-Bindungsrotation bei fluorsilyl-substituierten Aminen [6, 10].

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob außer ClSiMe_3 und AlCl_3 weitere Lewis-Säuren geeignete Reaktanden zur Darstellung ungesättigter Si—N-Verbindungen sind. Zu diesem Zweck wurden Reaktionen von Fluorsilylamiden mit BF_3 , FAlMe_2 , F_3SiPh , ClSnMe_3 , Cl_2SnPh_2 und $\text{Me}_3\text{SiSO}_2\text{CF}_3$ durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

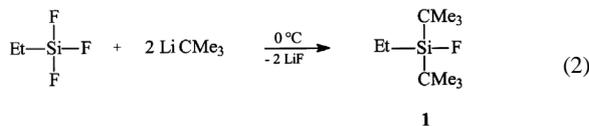
Für unsere Untersuchungen wählten wir folgende Lithiumsalze von Fluorsilylaminen:



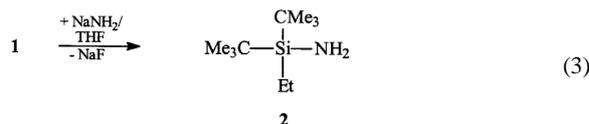
III : R = $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2\text{Me}$ [13]

4 : R = $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2\text{Et}$

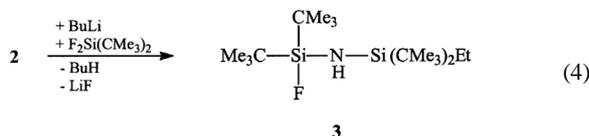
4 ist in der Literatur noch nicht beschrieben und wurde auf folgendem Weg synthetisiert:



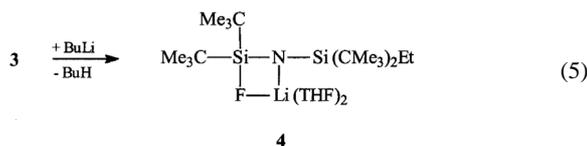
Durch Umsetzung von 1 mit Natriumamid in THF wird das Aminosilan 2 erhalten:



Nach Lithiierung in Hexan/THF reagiert 2 mit Di-*tert*-butyldifluorsilan zum Aminofluorsilan 3.



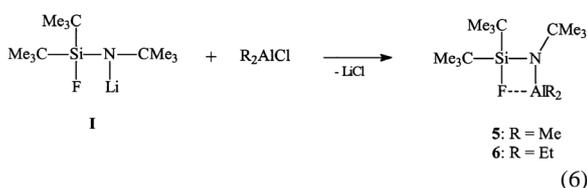
Wird 3 in Hexan/THF mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium versetzt, so bildet sich in einer exothermen Reaktion das Lithiumderivat (4).



Aus den integrierten ^1H -NMR-Spektren ergibt sich die Koordination von zwei Molekülen THF pro Lithium-Derivat.

a) Synthese monomerer Aminodialkylalane

Wie in Gl. (1) gezeigt, reagiert I mit AlCl_3 zum *tert*-Butylamino(di-*tert*-butyl)siliciumtrichloraluminat [7]. Durch Umsetzung des gleichen Lithiumsalzes mit Chlordimethyl- bzw. Chlordiethylalanen in Hexan/THF werden die Aminodialkylalane 5 und 6 erhalten (Gl. 6).



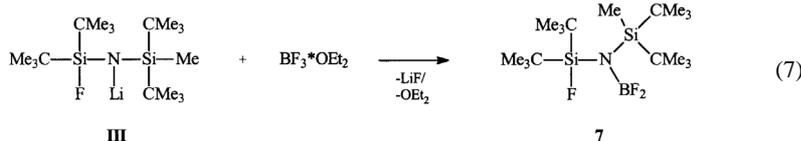
Während mit Aluminiumtrichlorid als Reaktionspartner unter LiF-Eliminierung das 1:1-Addukt des Iminosilans gebildet wird, erfolgt hier bei Verwendung der monochlorfunktionellen Alane Substitution durch intermolekulare LiCl-Abspaltung. Auf Grund der sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoff liegen 5 und 6 monomer vor, Koordination der Lewis-Base THF wird nicht beobachtet. Beide Aminoalane lassen sich unzersetzt im Vakuum (0,01 mbar) destillieren.

Gegenüber dem Edukt – *tert*-Butyl(di-*tert*-butylfluorsilyl)amin – zeigen 5 und 6 sowohl im ^{19}F - als auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum starke Verschiebungen der Signale zu tieferem Feld. Zudem werden mit 4.2 Hz für die Protonen der Methylgruppen in 5 sowie mit 3.3 Hz für die der CH_2 -Gruppen in 6 auffallend große HF-Kopplungskonstanten gefunden, die auf räumliche Wechselwirkungen mit dem Fluoratom schließen lassen.

Die für 5 und 6 vorliegenden ^{27}Al -NMR-Spektren belegen mit $\delta^{27}\text{Al} = 195$ ppm (Halbwertsbreite $v/2 =$

Tab. 1: ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von 5 und 6 im Vergleich.

	$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiFNHCMe}_3$	5	6
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	-6.2	9.0	5.9
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	1.0	25.8	26.1



5000 Hz) für **5** bzw. $\delta^{27}\text{Al} = 173$ ppm ($\nu/2 = 3600$ Hz) für **6** die Annahme, dass in diesen beiden Alanen ein Donorkontakt zum Fluor vorliegt.

b) Synthese und Kristallstruktur des (Di-tert-butylmethylsilyl-di-tert-butylfluorsilyl)amino-difluorborans

Wird **III** mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ umgesetzt, so kommt es zur Bildung des Monosubstitutionsproduktes **7** (Gl. (7)), Disubstitution oder eine Fluorsilanabspaltung werden nicht beobachtet.

Das Difluorboran kann problemlos ohne Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden. Die Auswertung der NMR-Spektren zeigt eine Besonderheit, denn die Signale für die am Silicium gebundenen Methylgruppen spalten im ^1H -NMR- sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum mit ungewöhnlich großen Kopplungskonstanten zu Dubletts auf.

In **7** ist die formale $^5J_{\text{HF}}$ -Kopplung der Methylgruppe mit 3.4 Hz deutlich größer als die für die Wasserstoffatome der Fluorsilylgruppe gefundene $^4J_{\text{HF}}$ -Kopplung (1.0 Hz); die $^4J_{\text{CF}}$ -Kopplung des Methylkohlenstoffes liegt mit 15.4 Hz sogar über dem Wert der $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung der quartären Kohlenstoffatome der Di-tert-butylfluorsilylgruppe. Diese ungewöhnlichen Werte lassen den Schluss zu, dass räumliche Wechselwirkungen der Methylgruppe mit dem Fluorsubstituenten der zweiten Silylgruppe vorliegen.

Die Abbildungen 1 und 2 sowie Tab. 2 zeigen das Ergebnis der durchgeführten Röntgenstrukturanalyse.

Das [(Di-tert-butylfluorsilyl)(di-tert-butylmethylsilyl)amino]difluorboran **7** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die B—N-Bindung liegt mit 143.0 pm über dem für acyclische Aminoborane angegebenen Durchschnittswert von

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in $^\circ$) von **7**.

Si(1)—F(1)	162.8 (2)	Si(1)—N(1)	175.8 (2)
N(1)—Si(2)	179.3 (2)	N(1)—B(1)	143.0 (4)
B(1)—F(3)	134.2 (4)	B(1)—F(2)	135.4 (4)
F(1)—Si(1)—N(1)	102.99 (10)	B(1)—N(1)—Si(1)	110.7 (2)
B(1)—N(1)—Si(2)	119.8 (2)	Si(1)—N(1)—Si(2)	129.50 (13)
F(3)—B(1)—F(2)	117.9 (3)	F(3)—B(1)—N(1)	123.0
F(2)—B(1)—N(1)	119.0 (3)		

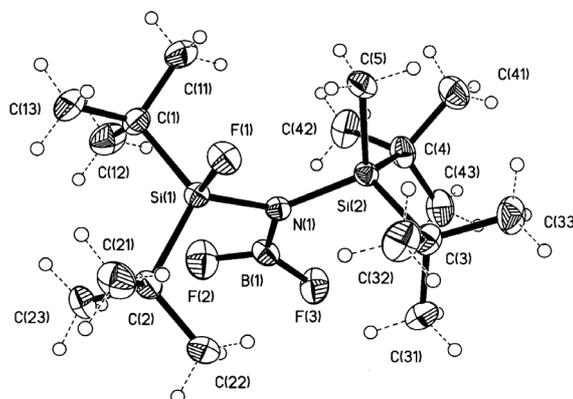


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall.

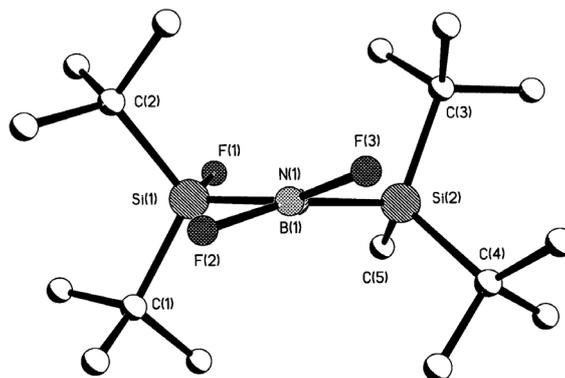


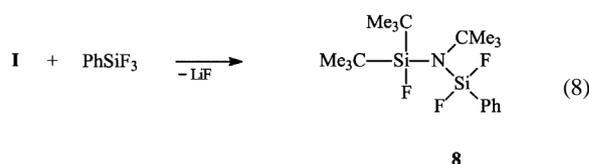
Abb. 2. Struktur von **7**; Ansicht entlang der N(1)—B(1)-Achse.

141.4 pm [15]. Verglichen mit dem B—F-Abstand in BF_3 (130 pm) sind die Abstände B(1)—F(2) und B(1)—F(3) um *ca.* 5 pm größer. Die mit 179.3 pm sehr lange N(1)—Si(2)-Bindung ist zudem 3.5 pm länger als Si(1)—N(1). Der Winkel Si(1)—N(1)—Si(2) ist mit 129.5° gegenüber den beiden anderen am Stickstoff vorliegenden Winkeln deutlich aufgeweitet. Das auffälligste Strukturmerkmal von **7** lässt sich Abb. 2 entnehmen. Obwohl sowohl N(1) mit einer Winkelsumme von 360.0° als auch B(1) mit einer Winkelsumme von 359.9° eine sp^2 -Hybridisierung aufweisen, sind die beiden durch Si(1)—N(1)—B(1) bzw. N(1)—B(1)—F(2) aufgespannten Ebenen nicht koplanar, vielmehr wird entlang der Si(1)—N(1)—

B(1)—F(2)-Achse ein Torsionswinkel von 20.9° gefunden. Das Vorliegen dieses Torsionswinkels, der die Ausbildung einer ($p\pi$ - $p\pi$)-Bindung zwischen N(1) und B(1) erschwert, muss auf die sterisch anspruchsvollen Substituenten des Moleküls zurückgeführt werden.

c) Synthese eines rotationsgehemmten Bis(silyl)amines

Analog den Trialkylsilylamino-fluorboranen [15, 16] und -phosphanen [17] spalten Trialkylsilylamino-fluorsilane thermisch Trialkylfluorsilan ab und bilden (Si—N)-Ringverbindungen [18]. Wird jedoch **I** mit PhSiF_3 umgesetzt, entsteht das thermisch stabile *tert*-Butyl(di-*tert*-butylfluorsilyl)-(difluorphenyl)silylamin, (**8**).

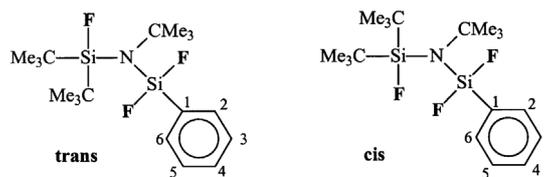


Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **8** belegt das Vorliegen einer gehinderten Si—N-Bindungsrotation, wie sie bereits für voluminöse Tris(silyl)amine nachgewiesen wurde [10].

Anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums von **8** lässt sich dieser Sachverhalt verdeutlichen. Neben zwei im Verhältnis 2:1 erscheinenden Singulets ($\delta^{19}\text{F} = 42.11$ bzw. 10.56 ppm) werden zwei kleinere, ebenfalls im Verhältnis 2:1 vorliegende Signale gefunden, die zum Dublett ($\delta^{19}\text{F} = 39.43$ ppm) bzw. zum Triplet ($\delta^{19}\text{F} = 15.38$ ppm) aufgespalten sind. Dabei weisen sowohl Dublett als auch Triplet mit 15.2 Hz die gleiche Kopplungskonstante auf.

Hieraus kann gefolgert werden, dass die Di-*tert*-butylfluorsilylgruppe in ihrer Rotation gehemmt ist und ihr Fluoratom dadurch in *trans*- bzw. in *cis*-Stellung zu der Difluorphenylsilylgruppe steht.

Auf Grund der Nähe der Fluoratome in *cis*-Stellung kommt es zu räumlichen Wechselwirkungen, die die mit 15.2 Hz ungewöhnlich große $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstante zur Folge haben. In *trans*-Stellung wird eine solche $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstante nicht gefunden, stattdessen liegen hier auffällige Kopplungskonstanten in den ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren der *tert*-Butylgruppen vor, die auf Wechselwirkungen der *N-tert*-Butylgruppe mit dem Fluoratom der Di-*tert*-butylsilylgruppe bzw. auf Wechselwirkungen der am Silicium gebundenen *tert*-Butylgruppen mit



den Fluoratomen der Difluorphenylgruppe schließen lassen.

Eine Hochtemperatur- ^{19}F -NMR-Untersuchung von **8** ergab bis 60° keine Koaleszenz der Signale.

d) Synthese von (Silyl-stannyl)aminen

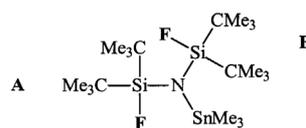
Wie in der Einleitung (Gl. (1)) dargelegt, beruht die in unserem Arbeitskreis entwickelte Synthese von Iminosilanen auf einem Fluor-Chlor-Austausch an sterisch anspruchsvoll substituierten Lithiumfluorsilylamiden durch Reaktion mit Chlortrimethylsilan. Aus den so erhaltenen Lithiumchloresilylamiden lässt sich LiCl thermisch eliminieren [5], vgl. Gl. (9).

Wird unter gleichen Reaktionsbedingungen als Alternative zu Chlortrimethylsilan die analoge Verbindung des höheren Homologen Zinn eingesetzt, so werden die Verbindungen **9** und **10** erhalten (Gl. (10)).

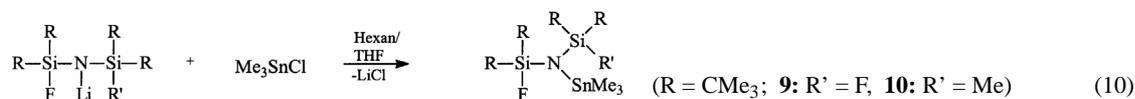
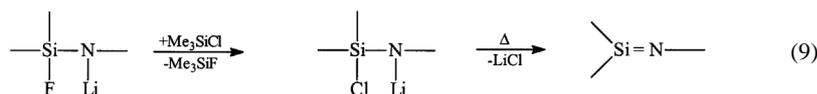
Eine Fluorstannanabspaltung wird nicht beobachtet.

In den NMR-Spektren der Stannane **9** und **10** kann man – wie schon bei dem Bis(silyl)amin **8** beobachtet – Rotamere erkennen.

Im Falle von **9** vereinfacht sich die Auswertung der NMR-Spektren auf Grund der identischen Fluorsilylgruppen:

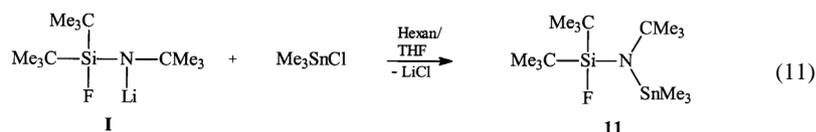


Während für die Trimethylstannylgruppe im ^1H -, ^{13}C - sowie im ^{119}Sn -NMR jeweils nur ein Signal gefunden wird, erscheinen für die Di-*tert*-butylfluorsilylgruppen in den einzelnen Spektren jeweils zwei Signale gleicher Intensität. Dies lässt sich nur erklären, wenn die Rotation dieser Gruppen gehindert ist, so dass sich – bezogen auf den Fluorsubstituenten – eine Silylgruppe in *trans*-, die andere in *cis*-Stellung zur Trimethylstannylgruppe befinden muss. Hieraus resultieren auch die unterschiedlichen $^3J_{\text{SnF}}$ -Kopplungskonstanten (94.0 Hz bzw. 26.8 Hz).



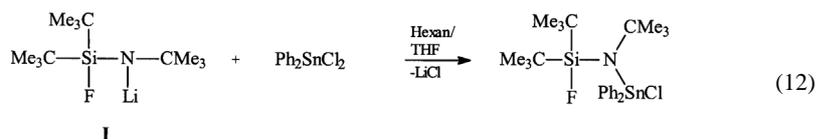
II, III

9, 10



I

11



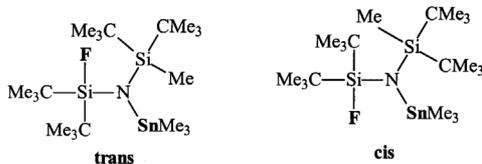
I

12

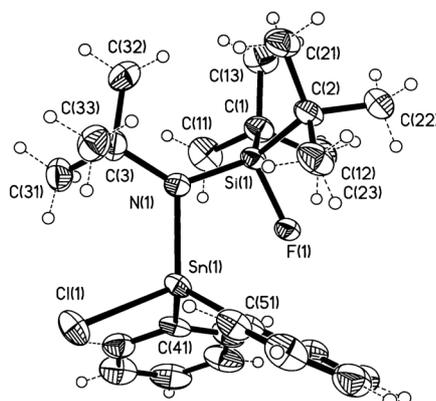
Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) von Verbindung **12**.

Sn(1)—N(1)	206.5 (3)	Sn(1)—Cl(1)	238.72 (12)
F(1)—Si(1)	164.6 (2)	N(1)—Si(1)	171.6 (3)
N(1)—C(3)	150.5 (5)		
Si(1)—N(1)—Sn(1)	110.16 (15)	C(3)—N(1)—Si(1)	128.7 (2)
C(3)—N(1)—Sn(1)	121.1 (2)	F(1)—Si(1)—N(1)	96.71 (13)
C(2)—Si(1)—C(1)	116.0 (2)		

Eine Auswirkung dieser unterschiedlichen Stellung der Silylgruppen lässt sich auch für die *tert*-Butylsubstituenten nachweisen, denn im Gegensatz zu den *tert*-Butylsubstituenten der Silylgruppe **B** werden für die Silylgruppe **A** ungewöhnliche Kopplungskonstanten gefunden ($^1\text{H-NMR}$: $^6J_{\text{HF}} = 1.0 \text{ Hz}$, $^{13}\text{C-NMR}$: $^4J_{\text{CF}} = 0.6 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{CF}} = 1.2 \text{ Hz}$), die auf eine räumliche Wechselwirkung mit dem Fluoratom der Silylgruppe **B** schließen lassen.



Die Fluor- bzw. Siliciumatome lassen sich auf Grund der im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum auftretenden Zinn- bzw. Silicium-Seitenbanden problemlos **A** bzw. **B** zuordnen. Auf die gleiche Weise lässt sich eine Zuordnung in Verbindung **10** treffen, nur liegen hier

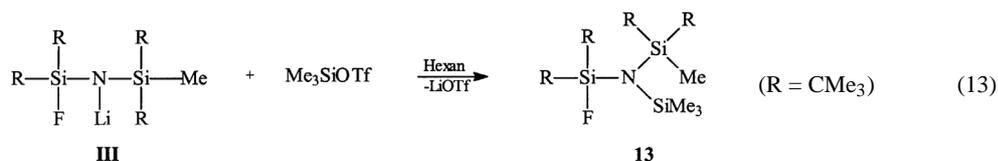
Abb. 3. Struktur von Verbindung **12** im Kristall.

wegen der unterschiedlich substituierten Silylgruppen zwei Isomere vor, die sich analog zur Verbindung **8** in *cis*- und *trans*-Isomer unterscheiden lassen.

Wird **I** mit Chlortrimethylstannan umgesetzt, so erfolgt mit der Bildung von **11** auch hier Substitution, vgl. (11).

Im Gegensatz zu den silylsubstituierten Aminen **9** und **10** bewirkt die Einführung der Trimethylstannylgruppe auf der NMR-Zeitskala keine Rotationshinderung bei Raumtemperatur.

Während das Stannylamin **11** eine Flüssigkeit ist, ergibt die Reaktion von **I** mit Dichlordiphenylstannan den Feststoff **12**.



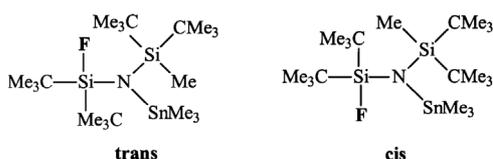
Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **12**, die in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert, ist Abb. 3 und Tab. 3 zu entnehmen. Die Winkelsumme am Stickstoffatom, das mit drei verschiedenen Elementen der 14. Gruppe substituiert ist, beträgt 360.0° . Dabei unterscheiden sich die mit C(3), Si(1) bzw. Sn(1) gebildeten Winkel am sp^2 -hybridisierten N(1) deutlich voneinander: Im Gegensatz zu C(3)—N(1)—Sn(1) mit 121.1° weist Si(1)—N(1)—Sn(1) nur 110.2° auf, C(3)—N(1)—Si(1) ist dagegen mit 128.7° aufgeweitet. Dies ist auf den Einfluss der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen an Si(1) und N(1) zurückzuführen.

e) Durch Reaktion mit Trimethylsilyltriflat zu koordinierten und freien Iminosilanen

Wird Trimethylsilyltriflat, ein auf Grund seiner großen Elektrophilie und extremen Reaktivität in der organischen Chemie weit verbreitetes Reagenz, eingesetzt, so kommt es in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu unterschiedlicher Produktbildung.

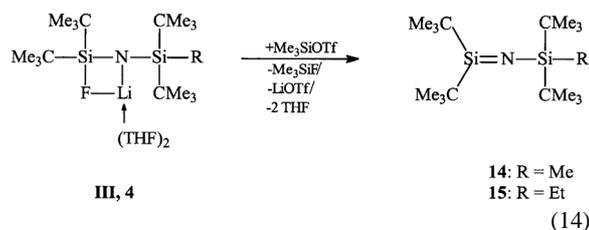
Erfolgt die Umsetzung von **III** mit Trimethylsilyltriflat im unpolaren Lösungsmittel Hexan, so wird unter Lithiumtriflat-Abspaltung das Substitutionsprodukt **13** erhalten, vgl. Gl. (13).

Das Tris(silyl)amin **13** liegt nach den NMR-Spektren ebenfalls als zwei Rotationsisomere vor. Die mit **13** in Toluol durchgeführte Hochtemperatur-NMR-Aufnahme ergab bis 100°C keine Koaleszenz der beiden Fluorsignale.



Erfolgt die Zugabe von Trimethylsilyltriflat zu **III** und **4** in Anwesenheit der Lewis-Base THF, zeigt eine Reaktionskontrolle mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie die Bildung von Fluortrimethylsilan ($\delta^{19}\text{F} = 5.0$ ppm). Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bestätigt diesen Befund ($\delta^{29}\text{Si} = 31.19$ ppm, $^1J_{\text{SiF}} = 275.9$ Hz) und belegt zugleich

den quantitativen Umsatz. Destillation der Reaktionslösung im Vakuum (0.01 mbar) ergibt die Iminosilane **14** und **15** (Gl. (14)).



Während **15** mit $\delta^{29}\text{Si} = 76.4$ ppm für das ungesättigte Siliciumatom beinahe die gleiche Verschiebung aufweist wie das isomere Di-*tert*-butyl[(*tert*-butyldiisopropylsilyl)imino]silan ($\delta^{29}\text{Si} = 76.6$ ppm) [19], liegt in **14** ein wesentlich weniger Lewis-saures niederkoordiniertes Silicium vor. Im Vergleich zu den anderen bisher bekannten silylsubstituierten Iminosilanen wird das entsprechende Signal von **14** mit $\delta^{29}\text{Si} = 67.3$ ppm um rund 10 ppm in Richtung Hochfeld verschoben gefunden.

Die Darstellung der Iminosilane **14** und **15** über die Umsetzung der lithiierten Aminofluorsilane mit Trimethylsilyltriflat weist gegenüber einer Umchlorierung mit Chlortrimethylsilan folgende Vorteile auf:

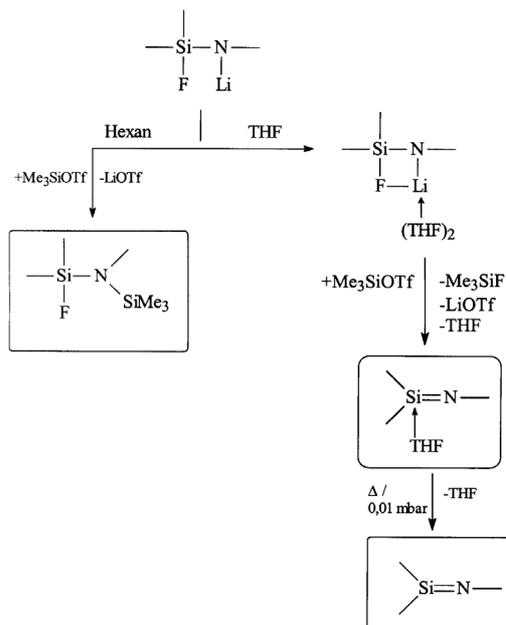
- Quantitativer Umsatz nach Zugabe bei 0°C .
- Im Gegensatz zur Umchlorierung, bei der das Iminosilan erst durch thermische Abspaltung des LiCl erhalten wird, liegt bei Verwendung des reaktiveren Trimethylsilyltriflats das Iminosilan bereits in der Reaktionslösung in Form seines THF-Adduktes vor. Dies lässt sich am ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **15** erkennen, denn die chemischen Verschiebungen des in der Reaktionslösung vorliegenden Produktes weisen mit $\delta^{29}\text{Si} = -15.22$ bzw. 1.95 ppm Werte auf, die im Bereich der bisher bekannten Iminosilan-THF-Addukte liegen [19,20].

Eine Bestätigung dieser Interpretation ergibt die ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung von Verbindung **14**, denn hier stimmen die chemischen Verschiebungen ($\delta^{29}\text{Si} = -14.26$ bzw. 2.86 ppm) sehr gut mit den Werten für das bereits

bekanntes THF-Addukt überein ($\delta^{29}\text{Si} = 14.57$ bzw. 3.60 ppm) [13].

Die Isolierung von **14** liefert zudem den experimentellen Beweis, dass nach Destillation im Vakuum das freie Iminosilan vorliegt. Die Koordination von THF wird nicht beobachtet.

Das folgende Schema veranschaulicht zusammenfassend das unterschiedliche Reaktionsverhalten des Trimethylsilyltriflats gegenüber sterisch anspruchsvoll substituierten Lithiumfluorsilylamiden in Abhängigkeit vom Lösungsmittel:



Im unpolaren Hexan führt die Reaktion von Trimethylsilyltriflat mit dem vorgelegten Lithiumfluorsilylamid zur Silylierung des Stickstoffs unter Eliminierung von Lithiumtriflat.

Wird das Lithiumfluorsilylamid jedoch unter Zugabe von THF vorgelegt, so beeinflusst das Donorsolvens die Struktur des Lithiumsalzes (**III** und **IV**). THF wird an Lithium koordiniert und es kommt zur Bildung eines viergliedrigen SiFNLi -Ringes. Der Lithium-Fluor-Kontakt verursacht neben einer Verkürzung der Si—N— eine Verlängerung der Si—F -Bindung. Erfolgt nun die Zugabe des elektrophilen Trimethylsilyltriflats, ist – im Gegensatz zur Reaktionsführung im unpolaren Solvens – das Fluoratom die im Vergleich zum Stickstoffatom attraktivere Lewis-Base. Dadurch kommt es nicht zur Substitution am Stickstoffatom, sondern unter Fluormethylsilan-Abspaltung zur Bildung der

Iminosilan-Addukte, die nach Destillation im Vakuum ohne THF vorliegen.

Die hier präsentierten Reaktionen mit Trimethylsilyltriflat bieten somit nicht nur einen bequemen Zugang zu ungesättigten Silicium-Stickstoff-Verbindungen, sondern sie belegen auch das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Lithiumfluorsilylamiden gegenüber einem Reaktionspartner in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in Inertgasatmosphäre (N_2 , Ar) durchgeführt.

Bei Verwendung fluorhaltiger Verbindungen wurde der Reaktionsverlauf ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reinheit der isolierten Substanzen wurde kernresonanzspektroskopisch und – soweit möglich – gaschromatographisch gesichert.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Finnigan MAT 8200 oder an einem Finnigan MAT 9500 bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV. Die Angaben beginnen bei dem Peak größter Masse. Hinter der Massenzahl m/z ist in Klammern die relative Intensität bezogen auf den Basispeak (100) angegeben.

Bei der Anfertigung der ^{19}F -NMR-Spektren wurden Bruker AC 200- und AC 250-Kernresonanzspektrometer eingesetzt, die übrigen Kerne wurden an Bruker AM 250-, Bruker MSL 400- oder Bruker AVANCE 500-Geräten vermessen. Die Messungen erfolgten unter Verwendung folgender Standards: TMS (intern) für ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , LiCl (extern) für ^7Li , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (extern) für ^{11}B , C_6F_6 (intern) für ^{19}F , AlCl_3 (extern) für ^{27}Al sowie TMSn (extern) für ^{119}Sn . Die Konzentration der zu vermessenden Proben betrug ca. 20 % in CDCl_3 oder C_6D_6 sowie ca. 5 % für die Messung der ^1H -NMR-Spektren.

Di-tert-butylethylfluorsilan (**1**)

In 1.00 mol *tert*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Pentan) werden bei 0°C unter Rühren 0.60 mol (68.4 g) Ethyltrifluorsilan eingeleitet. Die Reaktionslösung wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend zur Trennung vom entstandenen LiF bei 0.01 mbar in eine Kühlfalle einkondensiert. Durch Destillation wird **1** rein erhalten.

Ausb.: 60 %. – Sdp.: 178°C . – ^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 0.74$ [dq, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 5.3$ Hz, CH_2], 1.02 [d, 18 H, $^4J_{\text{HF}} = 1.2$ Hz, CMe_3], 1.06 [dt, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 0.4$ Hz, CH_3]; — ^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta = 2.19$ [d, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$ Hz, CH_2], 7.59 [d, $^3J_{\text{CF}} = 3.8$ Hz, CH_3], 20.48 [d, $^2J_{\text{CF}} = 12.7$ Hz, CMe_3], 27.26 [d, $^3J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz, CMe_3]; — ^{19}F -NMR(C_6F_6): $\delta = -25.27$; — ^{29}Si -NMR(CDCl_3): $\delta = 25.74$ [d, $^1J_{\text{SiF}} = 302.2$ Hz]. MS: – (EI) m/z (%) = 190 (6) $[\text{M}]^+$. – $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{FSi}$ (190.42).

Amino-di-tert.-butylethylsilylan (2)

Zu einer Suspension von 0.25 mol (9.75 g) Natriumamid in 100 ml THF, die bis zum Sieden erhitzt wird, werden 0.20 mol (38.1 g) von Verbindung **1** getropft. Die Reaktionslösung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird zur Abtrennung vom entstandenen NaF bei 0.01 mbar in eine Kühlfalle einkondensiert und einschließend destillativ gereinigt.

Ausb. 65 %. – Sdp. 207 °C. – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0.25$ [2 H, NH_2], 0.59 [q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, CH_2], 0.96 [18 Hz, CMe_3], 1.01 [t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, CH_3]; – $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.61$ [CH_2], 8.75 [CH_3], 20.16 [CMe_3], 28.22 [CMe_3]; – $^{29}\text{Si-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.35$. – MS: (EI) m/z (%) = 130 (32) [$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9$] $^+$. – $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{NSi}$ (187.45).

(Di-tert.-butylethylsilyl)(di-tert.-butylfluorsilyl)amin (3)

0.20 mol (37.5 g) **2** in 100 ml Hexan/20 ml THF werden mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium metalliert und 1 h unter Rückfluss erhitzt. In der Siedehitze werden 0.20 mol (36.0 g) des Difluorsilans zugegeben, die Reaktionslösung durch Abdestillieren des Lösungsmittels eingeeengt und für weitere 2 d unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird in Vak. (0.01 mbar) vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt und durch anschließende Destillation gereinigt.

Ausb. 30 %. – Sdp. 95 °C/0.01 mbar. – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0.10$ [1H, NH], 0.86 [q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_2], 1.05 [18H, CMe_3], 1.06 [d, 18H, $^4J_{\text{HF}} = 1.0$ Hz, FSiCMe_3], 1.23 [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 4.58$ [d, $^4J_{\text{CF}} = 1.7$ Hz, CH_2], 9.01 [d, $^5J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz, CH_3], 21.01 [d, $^2J_{\text{CF}} = 15.3$ Hz, FSiCMe_3], 21.35 [d, $^4J_{\text{CF}} = 0.3$ Hz, CMe_3], 27.97 [d, $^3J_{\text{CF}} = 0.6$ Hz, FSiCMe_3], 28.88 [d, $^5J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz, CMe_3]. – $^{19}\text{F-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -2.06$ [d, $^3J_{\text{FH}} = 12.3$ Hz]; – $^{29}\text{Si-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3.29$ [d, $^1J_{\text{SiF}} = 300.4$ Hz, SiF], 7.73 [d, $^3J_{\text{SiF}} = 1.3$ Hz, SiC₃]. – MS: (EI) m/z (%) = 290(88) [$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9$] $^+$. – $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{FNSi}_2$ (347.79): ber. C 62.16, H 12.17; gef. C 61.97, H 12.01.

Lithium(di-tert.-butylethylsilyl)(di-tert.-butylfluorsilyl)amid-THF-Addukt (4)

0.01 mol (3.47 g) **3** werden in 50 ml Hexan/10 ml THF gelöst und unter Rühren mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium metalliert, das Lösungsmittel (0.01 mbar) entfernt und der zurückbleibende Feststoff in C_6D_6 vermessen.

Ausb. 90 %. – $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 0.95$ [q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, CH_2], 1.29 [8H $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 1.30 [18H, CMe_3], 1.37 [d, 18H, $^4J_{\text{HF}} = 0.9$ Hz, FSiCMe_3], 1.35 [t, 3H $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, CH_3], 3.44 [8H, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$]. – $^7\text{Li-NMR}$: $\delta = 0.12$ [d, $^1J_{\text{LiF}} = 7.2$ Hz]; – $^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 8.38$ [d, $^4J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz, CH_2], 10.72 [CH_3], 22.70 [d, $^4J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz, CMe_3],

22.88 [d, $^2J_{\text{CF}} = 20.4$ Hz, FSiCMe_3], 25.21 [$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 29.65 [FSiCMe_3], 30.67 [CMe_3], 68.35 [$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$]. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 106.5$, $^{29}\text{Si-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -11.53$ [d, $^3J_{\text{SiF}} = 8.0$ Hz, SiC₃], -3.92 [d, $^1J_{\text{SiF}} = 255.3$ Hz, SiF]. – $\text{C}_{26}\text{H}_{57}\text{FLiNO}_2\text{Si}_2$ (465.96).

Silylaminoalane (5, 6)

0.02 mol (46.6 g) (tert.-Butyl)(di-tert.-butylfluorsilyl)amin werden in 40 ml Hexan/10 ml THF mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium metalliert und anschließend im Eisbad bei 0 °C mit 20 ml Chlordimethyl- (**5**) bzw. Chlordiethylalan (**6**) (jeweils als 1 M Lösung in Hexan vorliegend) versetzt. Die Reaktionslösung wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und danach zur Trennung vom ausgefallenen LiCl filtriert. Durch Destillation bei 0.01 mbar werden **5** und **6** als klare Flüssigkeiten erhalten.

[(tert.-Butyl)(di-tert.-butylfluorsilyl)amino]dimethylalan (5)

Ausb. 60 %. – Sdp. 60 °C/0.01 mbar. – $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -0.35$ [d, 6H, $^5J_{\text{HF}} = 4.2$ Hz, CH_3], 1.04 [d, 18H, $^4J_{\text{HF}} = 1.4$ Hz, SiCMe₃], 1.21 [d, 9H, $^5J_{\text{HF}} = 0.4$ Hz, NCM₃]; – $^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -6.33$ CH₃, -22.62 [d, $^2J_{\text{CF}} = 13.8$ Hz, SiCMe₃], -28.10 [d, $^3J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz, SiCMe₃], -36.19 NCM₃, -49.06 [d, $^3J_{\text{CF}} = 9.9$ Hz, NCM₃]; – $^{19}\text{F-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 9.03$. – $^{27}\text{Al-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 195. – $^{29}\text{Si-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 25.82$ [$^1J_{\text{SiF}} = 225.7$ Hz]. – MS: (EI) m/z (%) = 274 (45) [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$. – $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{AlFNSi}$ (289.55): ber. C 58.07, H 11.49; gef. C 58.39, H 11.71.

[(tert.-Butyl)(di-tert.-butylfluorsilyl)amino]diethylalan (6)

Ausb. 65 %. – Sdp. 65 °C/0.01 mbar. – $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 0.31$ [dq, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^5J_{\text{HF}} = 3.3$ Hz, CH_2], 1.04 [d, 18H, $^4J_{\text{HF}} = 1.3$ Hz, SiCMe₃], -1.19 [9H, NCM₃], -1.34 [t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, CH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 2.82 CH₂, -9.06 [d, $^5J_{\text{CF}} = 1.6$ Hz, CH_3], -22.63 [d, $^2J_{\text{CF}} = 13.8$ Hz, SiCMe₃], -28.07 [d, $^3J_{\text{CF}} = 1.0$ Hz, SiCMe₃], -36.28 [NCMe₃], -48.87 [d, $^3J_{\text{CF}} = 10.0$ Hz, NCM₃]. – $^{19}\text{F-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 5.88$. – $^{27}\text{Al-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 173$. – $^{29}\text{Si-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 26.12$ [d, $^1J_{\text{SiF}} = 226.1$ Hz]. – MS: (EI) m/z (%) = 317 (4) [M] $^+$. – $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{AlFNSi}$ (317.61).

[Di-tert.-butylfluorsilyl(di-tert.-butylmethylsilyl)amino]di-fluorboran (7)

0.02 mol **III** werden in 40 ml Hexan/10 ml THF mit 15 ml frisch destilliertem $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ versetzt. Die Reaktionslösung wird für 8 h unter Rückfluss erhitzt, danach zur Trennung vom LiF i. Vak. in eine Kühlfalle kondensiert. Durch Destillation bei 0.01 mbar wird **7** rein erhalten. Kristallisation aus Hexan ergibt Einkristalle.

Ausb. 40 %. – Subp. 65 °C/0.01 mbar. – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0.31$ [d, 3 H, $^5J_{\text{HF}} = 3.4$ Hz, SiMe],

Tab. 4. Kristalldaten von **7** und **12**.

	7	12
Summenformel	C ₁₇ H ₃₉ BF ₃ NSi ₂	C ₂₄ H ₃₇ ClFNSiSn
Molmasse	381.48	540.78
Temperatur [K]	153(2)	203(2)
Wellenlänge [pm]	71.073	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P $\bar{1}$
<i>a</i> [pm]	1117.6(2)	929.3(2)
<i>b</i> [pm]	1391.8(3)	948.0(3)
<i>c</i> [pm]	1483.7(3)	1516.8(5)
α [°]	90	93.77(4)
β [°]	90	95.22(2)
γ [°]	90	103.32(2)
Zellvolumen [nm ³]	2.3081(8)	1.2897(7)
Z	4	2
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.098	1.392
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.177	1.158
F(000)	832	556
Kristallgröße [mm ³]	0.50 × 0.50 × 0.50	0.70 × 0.70 × 0.60
Gemessener 2 θ Bereich [°]	3.61 bis 25.06	3.53 bis 22.52
Indexbereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -1 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Anzahl der gemessenen Reflexe	2326	4805
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	2318 [0.0120]	3366 [0.0497]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> ²	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> ²
Daten/Restraints/Parameter	2314 / 0 / 230	3364 / 0 / 271
GOOF an <i>F</i> ²	1.063	1.121
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0371 <i>wR</i> 2 = 0.0963	<i>R</i> 1 = 0.0345 <i>wR</i> 2 = 0.0935
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0397 <i>wR</i> 2 = 0.1039	<i>R</i> 1 = 0.0350 <i>wR</i> 2 = 0.0958
Max. [enm ⁻³]	0.429	0.999
Min. [enm ⁻³]	-0.240	-1.233

1.05 [18 H, SiCMe₃], 1.10 [td, 18 H, ⁴*J*_{HF} = 1.0 Hz, ⁶*J*_{HF} = 0.7 Hz, FSiCMe₃]. - ¹¹B-NMR(CDCl₃): δ = 18.6. - ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = -3.74 [d, ⁴*J*_{CF} = 15.4 Hz, SiMe], 21.76 [SiCMe₃], 22.33 [d, ²*J*_{CF} = 13.8 Hz, FSiCMe₃], 28.48 [td, ³*J*_{CF} = 1.6 Hz, ⁵*J*_{CF} = 1.5 Hz, FSiCMe₃], 28.96 [dt, ⁵*J*_{CF} = 1.8 Hz, ⁵*J*_{CF} = 0.5 Hz, SiCMe₃]. - ¹⁹F-NMR(CDCl₃): δ = 6.60, SiF, 57.63, BF₂. - ²⁹Si-NMR(C₆D₆): δ = 9.40 [td, ¹*J*_{SiF} = 300.1 Hz, ³*J*_{SiF} = 5.5 Hz, SiF], 17.97 [dt, ³*J*_{SiF} = 2.2 Hz, ³*J*_{SiF} = 0.5 Hz, SiMe]. - MS (EI)m/z(5) = 324 (100) [M-C₄H₉]⁺. - C₁₇H₃₉BF₃NSi₂ (381.56).

(*tert*-Butyl)(*di*-*tert*-butylfluorsilyl)(*difluorphenylsilyl*)-amin (**8**)

Je 0.02 mol **I** werden in 50 ml Hexan/10 ml THF mit der äquimolaren Menge Phenyltrifluorsilan (32.4 g) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. **8** wird destillativ gereinigt.

Ausb. 75 %. - Sdp. 105 °C/0.01 mbar. *trans* **8**: - ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.18 [td, 18 H, ⁴*J*_{HF} = 1.4 Hz, ⁶*J*_{HF} = 0.7 Hz, SiCMe₃], 1.45 [9 H, NCMe₃], 7.25-7.55 [3H, H3/4/5], 7.72-7.85 [2H, H2/6]. - ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 22.87 [d, ³*J*_{CF} = 13.6 Hz, SiCMe₃], 28.79 [td, ³*J*_{CF} = 1.9 Hz, ⁵*J*_{CF} = 1.9 Hz, SiCMe₃], 34.11 [td, ⁴*J*_{CF} = 6.1 Hz, ⁴*J*_{CF} =

1.5 Hz, NCMe₃], 55.10 [NCMe₃], 128.43 [t, ⁴*J*_{CF} = 0.5 Hz, C3/5], 131.37 [t, ⁵*J*_{CF} = 0.7 Hz, C4], 131.95 [dt, ²*J*_{CF} = 27.6 Hz, ⁴*J*_{CF} = 0.9 Hz, C1], 134.28 [t, ³*J*_{CF} = 1.4 Hz, C2/6]. - ¹⁹F-NMR(CDCl₃): δ = 10.56 SiF, 42.11 SiF₂. - ²⁹Si-NMR(CDCl₃): δ = -47.49 [dt, ¹*J*_{SiF} = 269.8 Hz, ³*J*_{SiF} = 7.9 Hz, SiF₂], 11.99 [td, ¹*J*_{SiF} = 300.3 Hz, ³*J*_{SiF} = 1.6 Hz, SiF]. - *cis* **8**: ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.05 [d, 18H, ⁴*J*_{HF} = 1.4 Hz, SiCMe₃], 1.58 [9H, NCMe₃], 7.25-7.55 [3H, H3/4/5], 7.72-7.85 [2H, H2/6]. - ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 23.00 [td, ²*J*_{CF} = 12.9 Hz, ⁴*J*_{CF} = 0.6 Hz, SiCMe₃], 28.71 [d, ³*J*_{CF} = 2.1 Hz, SiCMe₃], 33.80 [t, ⁴*J*_{CF} = 3.3 Hz, NCMe₃], 52.34 [td, ³*J*_{CF} = 3.8 Hz, ³*J*_{CF} = 1.2 Hz, NCMe₃], 127.57 [t, ⁴*J*_{CF} = 1.2 Hz, C3/5], 130.49 [td, ⁵*J*_{CF} = 0.6 Hz, ⁷*J*_{CF} = 0.6 Hz, C4], 134.23 [t, ³*J*_{CF} = 1.6 Hz, C2/6]. - ¹⁹F-NMR(CDCl₃): δ = 15.38 [t, ⁴*J*_{FF} = 15.2 Hz, SiF], 39.42 [d, ⁴*J*_{FF} = 15.2 Hz, SiF₂]. - ²⁹Si-NMR(CDCl₃): δ = -48.27 [dt, ¹*J*_{SiF} = 275.9 Hz, ³*J*_{SiF} = 5.4 Hz, SiF₂], 12.79 [d, ¹*J*_{SiF} = 271.9 Hz, SiF]. - MS (EI)m/z(5) = 318 (74) [M-C₄H₉]⁺. - C₁₈H₃₂F₃NSi₂ (375.69): ber. C 57.55, H 8.59; gef. C 57.42, H 8.38.

Bis(*silyl*)stannylamine (**9,10,11**)

Je 0.02 mol **I**, **II** bzw. **III** werden in 50 ml Hexan / 10 ml THF mit der äquimolaren Menge Trimethylzinnchlorid

(39.8 g) versetzt. Die Reaktionslösungen werden noch für 1 h bei Raumtemp. gerührt, das ausgefallene LiCl anschließend abfiltriert. Destillative Reinigung bei 0.01 mbar ergibt reines **9**, **10** und **11**.

Bis(di-tert-butylfluorsilyl)(trimethylstannyl)amin (9)

Ausb. 30 %. – Subp. 130 °C/0.01 mbar. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.42 [d, 9H, ⁵J_{HF} = 1.7 Hz, SnMe₃], 1.09 [dd, 18H, ⁴J_{HF} = 1.0 Hz, ⁶J_{HF} = 1.0 Hz, SiCMe₃(A)], 1.12 [d, 18H, ⁴J_{HF} = 1.5 Hz, SiCMe₃(B)]. – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 0.79 [d, ⁴J_{CF} = 7.8 Hz, SnMe₃], 22.84 [dd, ²J_{CF} = 15.2 Hz, ⁴J_{CF} = 0.6 Hz, SiCMe₃ (A)], 23.09 [d, ²J_{CF} = 14.9 Hz, SiCMe₃ (B)], 29.21 [dd, ³J_{CF} = 2.6 Hz, ⁵J_{CF} = 1.2 Hz, SiCMe₃ (A)], 30.45 [d, ³J_{CF} = 2.0 Hz, SiCMe₃ (B)]. – ¹⁹F-NMR(CDCl₃): δ = 19.66 [F (A)], 22.62 [F(B)]. – ²⁹Si-NMR(CDCl₃): δ = 5.31 [dd, ¹J_{SiF} = 295.8 Hz, ³J_{SiF} = 8.2 Hz, Si(B)], 8.99 [dd, ¹J_{SiF} = 285.5 Hz, ³J_{SiF} = 3.2 Hz, Si(A)]. – ¹¹⁹Sn-NMR(CDCl₃): δ = 58.53 [dd, ³J_{SnF}(A) = 94.0 Hz, ³J_{SnF}(B) = 26.8 Hz]. – MS: (EI) m/z (%) = 486 (9) [M—CH₃]⁺. – C₁₉H₄₅NSi₂Sn (462.52).

(Di-tert-butylfluorsilyl)(di-tert-butylmethylsilyl)(trimethylstannyl)amin (10)

Ausb. 45 %. – Smp. 300 °C. – Sdp. 130 °C/0.01 mbar. trans **10** – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.25 [3H, SiMe], 0.50 [9H, SnMe₃], 1.06 [d, 18H, ⁶J_{HF} = 1.3 Hz, CMe₃], 1.12 [d, 18H, ⁴J_{HF} = 1.7 Hz, FSiCMe₃]. – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 1.35 SiMe, 3.56 SnMe₃, 23.13 CMe₃, 23.77 [d, ²J_{CF} = 15.7 Hz, FSiCMe₃], 30.32 [d, ³J_{CF} = 4.7 Hz, FSiCMe₃], 30.99 CMe₃. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 27.96. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 5.32 [d, ¹J_{SiF} = 300.6 Hz SiF], 14.22 [d, ³J_{SiF} = 1.8 Hz, SiMe]. – ¹¹⁹Sn-NMR(CDCl₃): δ = 41.49 [d, ³J_{SnF} = 37.7 Hz]. cis **10**: – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.30, 3H, SiMe], 0.43 [d, 9H, ⁵J_{HF} = 2.1 Hz, SnMe₃], 1.06 [18H, CMe₃], 1.12 [d, 18H, ⁴J_{HF} = 1.5 Hz, FSiCMe₃]. – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 1.16 SiMe, 3.11 [d, ⁴J_{CF} = 10.5 Hz, SnMe₃], 22.46 [d, ⁴J_{CF} = 0.3 Hz, CMe₃], 23.77 [d, ²J_{CF} = 15.7 Hz, FSiCMe₃], 29.89 [d, ³J_{CF} = 2.1 Hz, FSiCMe₃], 31.16 CMe₃. – ¹⁹F-NMR(CDCl₃): δ = 32.53. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 6.53 [d, ³J_{SiF} = 6.2 Hz, SiMe], 9.89 [d, ¹J_{SiF} = 278.9 Hz, SiF]. ¹¹⁹Sn-NMR(CDCl₃) δ = -55.52 [d, ³J_{SnF} = 94.4 Hz]. – MS: (EI)m/z (%) = 482 (18) [M—CH₃]⁺, 440(100)[M—C₄H₉]⁺. – C₂₀H₄₈FNSi₂Sn (496.56).

(tert-Butyl)(di-tert-butylfluorsilyl)(trimethylstannyl)amin (11)

Ausb. 65 %. – Sdp. 80 °C/0.01 mbar. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.30 [d, 9 H, ⁵J_{HF} = 1.7 Hz, SnMe₃], 1.05 [d, 18 H, ⁴J_{HF} = 2.3 Hz, SiCMe₃], 1.31 [9 H, NCM₃]. – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 0.37 [d, ⁴J_{CF} = 8.6 Hz, SnMe₃], 22.60 [d, ²J_{CF} = 15.0 Hz, SiCMe₃], 29.33 [d, ³J_{CF} = 2.9 Hz, SiCMe₃],

35.04 [NCMe₃], 51.41 [d, ³J_{CF} = 5.3 Hz, NCM₃]. – ¹⁹F-NMR(CDCl₃): δ = 19.35. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 7.01 [d, ¹J_{SiF} = 267. 3 Hz]. – ¹¹⁹Sn-NMR(CDCl₃): δ = 43.39 [d, ³J_{SnF} = 66.2 Hz]. – MS: (EI) m/z (%) = 397 (9) [M]⁺. – C₁₅H₃₆FNSiSn(396.30): gef. C 45.46, H 9.16; ber. C 45.73, H 9.34.

(tert-Butyl)(chlordiphenylstannyl)(di-tert-butylfluorsilyl)amin (12)

0.01 mol **I** werden in 40 ml Hexan/10 ml THF mit 0.02 mol (68.52 g) Ph₂SnCl₂, das zuvor in 10 ml Toluol gelöst wurde, versetzt. Die Reaktionslösung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt, das Rohprodukt anschließend zur Trennung vom LiCl bei 0.01 mbar in eine Kühlfalle einkondensiert. Kristallisation aus Hexan ergibt Einkristalle.

Ausb. 45 %. – Smp. 120 °C. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.92 [d, 18H, ⁴J_{HF} = 1.2 Hz, SiCMe₃], 1.57 [9H, NCM₃], 7.05-7.25 [m, 6H, H3/4/5], 7.75-8.15 [m, 4H, H2/6]. – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 22.99 [d, ²J_{CF} = 14.0 Hz, SiCMe₃], 29.04 [d, ³J_{CF} = 6.8 Hz, SiCMe₃], 35.19 NCM₃, 52.61 [d, ³J_{CF} = 5.3 Hz, NCM₃], 128.95, C3/5, 130.00, C4, 135.99 [d, ⁵J_{CF} = 2.6 Hz, C2/6], 143.06 [d, ⁴J_{CF} = 6.2 Hz, C1]. – ¹⁹F-NMR(CDCl₃): δ = 20.12. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 13.80 [d, ¹J_{SiF} = 284.8 Hz]. – ¹¹⁹Sn-NMR(CDCl₃): δ = 103.71 [d, ³J_{SnF} = 41.2 Hz]. – MS: (EI) m/z (%) = 506 (29) [M—Cl]⁺, 484 (100) [M—C₄H₉]⁺. – C₂₄H₃₇ClFNSiSn (540.85).

(Di-tert-butylfluorsilyl)(di-tert-butylmethylsilyl)(trimethylsilyl)amin (13)

0.01 mol **III** werden in 60 ml Hexan bei 0 °C mit 0.02 mol (4.4 g) Trimethylsilyltriflat versetzt. Die Reaktionslösung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, das Rohprodukt anschließend i. Vak. in eine Kühlfalle einkondensiert und **13** durch Destillation i. Vak. (0.01 mbar) rein erhalten.

Ausb. 25 %. – Smp. 110 °C. – Sdp. 110 °C / 0.01 mbar. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.35 [3H; SiMe], 0.36 [d, 9H, ⁵J_{HF} = 3.4 Hz, SiMe₃], 1.11 [18H, CMe₃], 1.15 [d, 18H, ⁴J_{HF} = 1.6 Hz, FSiCMe₃]. – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 1.24 SiMe, 7.48 [d, ⁴J_{CF} = 8.6 Hz, SiMe₃], 23.15 [d, ⁴J_{CF} = 0.4 Hz, CMe₃], 24.69 [d, ²J_{CF} = 15.0 Hz, FSiCMe₃], 30.62 [d, ³J_{CF} = 2.6 Hz, FSiCMe₃], 31.75, CMe₃. – ¹⁹F-NMR(CDCl₃): δ = 25.54. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 3.68 [d, ³J_{SiF} = 16.7 Hz, SiMe], 8.21 [d, ³J_{SiF} = 3.6 Hz, SiMe₃], 10.20 [d, ¹J_{SiF} = 284.9 Hz, SiF]. – MS (EI) m/z (%) = 390 (15) [M—CH₃]⁺, 348 (100) [M—C₄H₉]⁺. – C₂₀H₄₈FNSi₃(405.96): ber. C 59.17, H 11.92; gef. C 59.39, H 12.08.

Iminosilane 14 und 15

0.02 mol **III** bzw. **4** werden in 50 ml Hexan /10 ml THF bei 0 °C mit 0.02 mol (4.4 g) Trimethylsilyltriflat versetzt.

Nach Erwärmen auf Raumtemp. werden durch Destillation i. Vak. (0.01 mbar) die Iminosilane **14** und **15** rein erhalten.

Di-tert-butyl[(di-tert-butylmethylsilyl)imino]silan (14)

Ausb. 40 %. – Sdp. 90 °C / 0.01 mbar. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.25 [3H, Me], 1.07 [18H, CMe₃], 1.23 [18H, N=SiCMe₃]. – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 3.31 Me, 21.06 CMe₃, 24.17 N=SiCMe₃, 29.04 CMe₃, 29.35 N=SiCMe₃. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –6.99 [SiC₃], 67.26 [C₂Si=N]. – C₁₇H₃₉NSi₂ (313.75).

Di-tert-butyl[(di-tert-butylethylsilyl)imino]silan (15)

Ausb. 60 %. – Sdp. 95 °C / 0.01 mbar. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.84 [q, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, CH₂], 1.09 [18H, CMe₃], 1.19 [18H, N=SiCMe₃], 1.25 [t, 3H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, CH₃]. – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 6.48 CH₂, 9.98 CH₃, 21.43 CMe₃, 24.30 N=SiCMe₃, 29.08 CMe₃, 29.74 N=SiCMe₃. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –7.14 SiC₃, 76.37 C₂Si=N. – C₁₈H₄₁NSi₂ (327.78).

Kristallstrukturanalyse von 7 und 12

Eine Zusammenfassung der Kristalldaten ist in Tabelle 4 gegeben. Die Datensammlungen erfolgten auf einem Stoe-Siemens-AED2 Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.073 pm). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst [21] und nach F²-Werten mit SHELXL-93 [22] verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication nos. CCDC 205376 und CCDC 205377 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (FAX: (+44)1223-336-033; Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

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

- [1] U. Wannagat, *Pure Appl. Chem.* **19**, 329 (1969).
 [2] U. Wannagat, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **6**, 225 (1964).
 [3] D. Harris, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem. Libr.* **2**, 13 (1976).
 [4] M. Veith, *Angew. Chem.* **99**, 1 (1987), *Angew. Chem. Int. Ed.* **26**, 1 (1987).
 [5] J. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **39**, 159 (1996).
 [6] S. Walter, U. Klingebiel, *Coord. Chem. Rev.* **130**, 481 (1994).
 [7] U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, D. Schmidt-Bäse, *Chem. Ber./Recueil* **130**, 753 (1997).
 [8] J. Niesmann, U. Klingebiel, C. Röpken, M. Noltemeyer, R. Herbst-Irmer, *Main Group Chem.* **2**, 297 (1998).
 [9] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, R. Boese, *Chem. Commun.* **365** (1997).
 [10] S. Walter, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, D. Schmidt-Bäse, *Z. Naturforsch.* **46 b**, 1149 (1991).
 [11] D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **344**, 37 (1988).
 [12] U. Pieper, S. Walter, U. Klingebiel, D. Stalke, *Angew. Chem.* **102**, 218 (1990); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **29**, 209 (1990).
 [13] S. Walter, U. Klingebiel, D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.* **412**, 319 (1991).
 [14] D. Grosskopf, L. Marcus, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, **97**, 113 (1994).
 [15] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31**, 123 (1987).
 [16] M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk, *Chem. Ber.* **119**, 1117 (1986).
 [17] E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **23**, 295 (1975).
 [18] U. Klingebiel, *Inorganic Reactions and Methods* **17**, 116 (1990).
 [19] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Schäfer, R. Boese, *Organometallics* **17**, 947, (1998).
 [20] N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 591 (1986).
 [21] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **46**, 467 (1990).
 [22] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for crystal structure refinement, University of Göttingen. 1993.