

SILICIUM—STICKSTOFF—FLUORVERBINDUNGEN

III*. DARSTELLUNG NEUER BIS(TRIMETHYLSILYL)-AMINOFLUOR-SILANE

UWE KLINGEBIEL und ANTON MELLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4 (Deutschland)
 (Eingegangen den 25. Oktober 1974)

Summary

Compounds $\text{RSiF}_2\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ and $\text{RR}'\text{SiFN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) were obtained by the reaction of lithium- or sodium-bis(trimethylsilyl)amine with fluorosilanes, and alkyl- or phenyl-substituted silicium fluorides respectively in a molar ratio of 1/1. A disubstituted product of composition $\text{HSiF}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ was formed when a 2/1 molar ratio of lithiumbis(trimethylsilyl)amine was treated with trifluorosilane. Corresponding bis(aminosilyl)organofluorosilanes were obtained from the alkyl- and aryl-substituted bis(trimethylsilyl)aminofluorosilanes upon reaction with the less bulky lithiumtrimethylsilylmethylamide. The IR, ^1H -, ^{19}F -NMR and mass spectra of the compounds prepared are reported.

Zusammenfassung

Fluorsilane, sowie alkyl- oder phenylsubstituierte Siliciumfluoride reagieren mit Lithium- bzw. Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid im Molverhältnis 1/1 zu Verbindungen des Typs $\text{RSiF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{RR}'\text{SiFN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$). Im Molverhältnis 1/2 ist aus Trifluorsilan und Lithium-bis(trimethylsilyl)-amid ein Disubstitutionsprodukt der Zusammensetzung $\text{HSiF}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ erhältlich, während alkyl- und phenyl-substituierte Bis(trimethylsilyl)-aminofluorsilane erst mit dem sterisch weniger hindernden Lithium-trimethyl-silyl-methylamid entsprechende Bis(aminosilyl)-organofluorsilane ergaben. Die IR-, Massen-, ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden mitgeteilt.

* Für II. Mitteilung siehe Lit. 7.

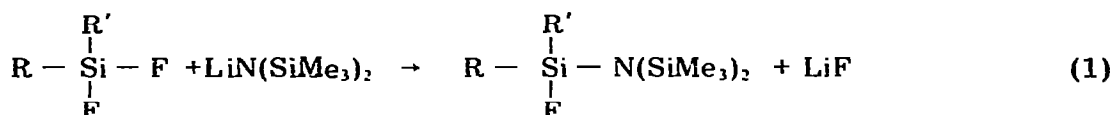
Einleitung

Das Reaktionsverhalten von organosubstituierten Siliciumhalogeniden mit Alkali-bis(trimethylsilyl)-amiden ist bisher weitgehend an den Siliciumchloriden untersucht worden [1-4]. U. Wannagat und Mitarb. [5, 6] könnten darüber hinaus bei der Umsetzung von Siliciumtetrafluorid mit Natrium- bzw. Lithium-hexamethyldisilazan die entsprechenden Aminofluorsilane isolieren.

In unserem Arbeitskreis konnte kürzlich [7] gezeigt werden, dass auch alkyl-, vinyl- und phenyl-substituierte Fluorsilane unter LiF-Bildung mit Lithiumhexamethyldisilazan in Reaktion treten. In Fortführung dieser Untersuchungen berichten wir über die Darstellung einer Reihe weiterer Mono- und Di-substitutionsprodukte der Fluorsilane mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiFRR}'$.

Ergebnisse und Diskussion

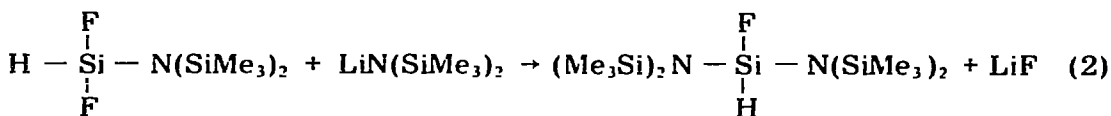
Die Einwirkung von Lithiumhexamethyldisilazan auf Di- und Tri-fluorsilane führt in Petroläther gemäss Gl. 1 zu farblosen Produkten, die im Vakuum unersetzt destillieren.



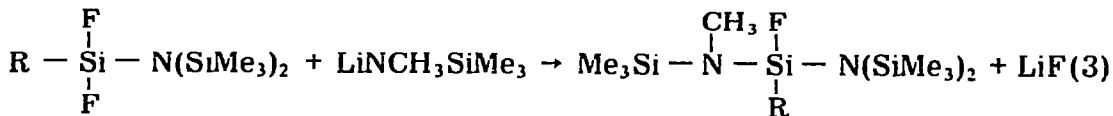
$\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7; \text{R}' = \text{F}$

$\text{R} = \text{CH}_3; \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$

Die Substitution eines weiteren Fluoratoms mit Lithiumhexamethyldisilazan aus den gebildeten Aminofluorsilanen ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen nur bei der Silanverbindung $\text{HSiF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ möglich (Gl. 2):



Wird als Reaktionspartner das weniger sterisch gehinderte Lithiumtrimethylsilylmethylamid verwandt, so ist jedoch in jedem Falle eine exotherme Reaktion unter Lithiumfluorid-Abspaltung zu beobachten (Gl. 3):



$\text{R} = \text{F}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_2\text{H}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

Die dargestellten Mono- und Di-silylamino-fluorsilane sind bei Raumtemperatur farblose, im Vakuum unersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit hydrolysieren. Mit organischen Lösungsmitteln sind

TABELLE 1

AUSBEUTE UND SIEDEPUNKTE DER VERBINDUNGEN $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2\text{R}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NSiFRR}'$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiHF}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFR}-\text{NCH}_3\text{SiMe}_3$

Verbindung	Ausbeute (%)	Sdp. (°C/Torr)
I $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2-\text{H}$	85	103/760
II $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2-\text{C}_2\text{H}_5$	90	73/11
III $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2-\text{C}_3\text{H}_7$	90	80/10
IV $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFCH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$	90	89/0.01
V $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFH}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	90	85/0.1
VI $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiF}_2-\text{NCH}_3\text{SiMe}_3$	90	45/0.01
VII $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFH}-\text{NCH}_3\text{SiMe}_3$	90	45/0.05
VIII $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFCH}_3-\text{NCH}_3\text{SiMe}_3$	83	55/0.01
IX $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFC}_2\text{H}_5-\text{NCH}_3\text{SiMe}_3$	80	85/0.05
X $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFC}_3\text{H}_7-\text{NCH}_3\text{SiMe}_3$	80	87/0.01
XI $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFC}_2\text{H}_3-\text{NCH}_3\text{SiMe}_3$	78	69/0.05
XII $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiFC}_6\text{H}_5-\text{NCH}_3\text{SiMe}_3$	75	103/0.001

sie gut mischbar. Tabelle 1 zeigt Ausbeuten und Siedepunkte der dargestellten Verbindungen.

Spektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren sind die intensivsten und charakteristischsten Absorptionen im Bereich von $3100\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Auf grund ihrer Bandenlage und Intensität sollten die Absorptionen ausser den C—H-Valenzschwingungen wie folgt zuzuordnen sein: Im Bereich von ca. 2180 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{H})$, 1440 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 1260 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, 960 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{N})$ und bei ca. 910 cm^{-1} $\nu(\text{Si}-\text{F})$ [6].

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung zeigen die ^1H -NMR-Spektren für die Verbindungen I-III und VI die Silylprotonen als Triplet; sowie in IV, V, VII-XII als Dublett. Ebenso weisen die NCH_3 -Protonen in VII-XII Dublets auf, während die Äthyl- und Propylprotonen in II, III, IX und X als komplexe Multipletts auftreten.

Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigen in Bezug auf die Protonenspektren die zu erwartenden Multipletts.

Die ^{29}Si -Spektren werden in einer weiteren Arbeit mit einer grösseren Verbindungsklasse diskutiert.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Die Bis(trimethylsilyl)-methyl-, vinyl- und -phenyl-difluorsilylamine wurden durch Reaktion von Lithiumhexamethyldisilazan mit den entsprechenden Sili-ciumfluoriden dargestellt [7], während Bis(trimethylsilyl)-trifluorsilylamin

(Fortsetzung s.S. 156)

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{19}\text{F})$ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{HF})$ DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN ^a

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm) ^b	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm) ^c	$J(\text{HF})$ (Hz)
I	- 0.20 [N(SiMe ₃) ₂] - 4.60 (SiH)	- 36.8	0.6 [F ₂ SiN(SiMe ₃) ₂] 87.5 (F ₂ SiH)
II	- 0.23 [N(SiMe ₃) ₂] - 1.66/- 0.72 (SiC ₂ H ₅)	- 37.7	^d 0.9 [F ₂ SiN(SiMe ₃) ₂] (F ₂ SiC ₂ H ₅)
III	- 0.23 [N(SiMe ₃) ₂] - 1.60/- 0.62 (SiC ₃ H ₇)	- 39.3	^d 0.9 [F ₂ SiN(SiMe ₃) ₂] (F ₂ SiC ₃ H ₇)
IV	- 0.19 [N(SiMe ₃) ₂] - 0.56 (SiCH ₃) - 7.45 (C ₆ H ₅)	- 31.4	1.0 [FSiN(SiMe ₃) ₂] 7.7 (FSiCH ₃) ^d (FSiC ₆ H ₅)
V	- 0.25 [N(SiMe ₃) ₂] - 4.85 (SiH)	- 44.3	0.8 [FSiN(SiMe ₃) ₂] 75.0 (FSiH)
VI	- 0.14 (NSiMe ₃) - 0.24 [N(SiMe ₃) ₂] - 2.58 (NCH ₃)	- 39.7	0.8 (F ₂ SiNSiMe ₃) 0.8 [F ₂ SiN(SiMe ₃) ₂] 1.7 (F ₂ SiNCH ₃)
VII	- 0.13 (NSiMe ₃) - 0.22 [N(SiMe ₃) ₂] - 2.54 (NCH ₃) - 4.68 (SiH)	- 38.6	0.6 (FSiNSiMe ₃) 0.9 [FSiN(SiMe ₃) ₂] 2.3 (FSiNCH ₃) 84.0 (FSiH)
VIII	- 0.13 (NSiMe ₃) - 0.21 [N(SiMe ₃) ₂] - 2.54 (NCH ₃) - 0.28 (SiCH ₃)	- 46.9	0.4 (FSiNSiMe ₃) 1.2 [FSiN(SiMe ₃) ₂] 1.8 (FSiNCH ₃) 5.4 (FSiCH ₃)
IX	- 0.13 (NSiMe ₃) - 0.22 [N(SiMe ₃) ₂] - 1.21/- 0.62 (SiC ₂ H ₅) - 2.55 (NCH ₃)	- 39.4	0.4 (FSiNSiMe ₃) 1.1 [FSiN(SiMe ₃) ₂] 1.8 (FSiNCH ₃) ^d (FSiC ₂ H ₅)
X	- 0.14 (NSiMe ₃) - 0.22 [N(SiMe ₃) ₂] - 1.57/- 0.62 (SiC ₃ H ₇) - 2.58 (NCH ₃)	- 41.1	0.4 (FSiNSiMe ₃) 1.1 [FSiN(SiMe ₃) ₂] 1.8 (FSiNCH ₃) ^d (FSiC ₃ H ₇)
XI	- 0.13 (NSiMe ₃) - 0.22 [N(SiMe ₃) ₂] - 2.60 (NCH ₃) - 6.02 (SiCH ₂)	- 39.8	0.5 (FSiNSiMe ₃) 1.0 [FSiN(SiMe ₃) ₂] 2.0 (FSiNCH ₃) ^d (FSiCH ₂)
XII	- 0.08 (NSiMe ₃) - 0.16 [N(SiMe ₃) ₂] - 2.65 (NCH ₃) - 7.5 (SiC ₆ H ₅)	- 44.5	0.9 (FSiNSiMe ₃) 1.0 [FSiN(SiMe ₃) ₂] 2.2 (FSiNCH ₃) ^d (FSiC ₆ H ₅)

^a Die Verbindungen wurden als 30%-ige Lösung in CH₂Cl₂ vermessen. ^b Interner Standard TMS.

^c Interner Standard C₆F₆. ^d Komplexes Multipl. d.

TABELLE 3. ANALYTISCHE DATEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER VERBINDUNGEN I-XII

Verbindung	Bruttoformel	Mol. Gew.	Analyt. Daten gef. (ber.) (%)			
			C	H	F	N
I	$C_6H_{19}F_2NSi_3$	227.5	31.73 (31.68)	8.41 (8.42)	16.52 (16.70)	6.23 (6.16)
II	$C_8H_{23}F_2NSi_3$	255.5	37.73 (37.60)	9.10 (9.07)	14.70 (14.87)	5.45 (5.48)
III	$C_9H_{25}F_2NSi_3$	269.6	40.24 (40.10)	9.40 (9.35)	14.00 (14.10)	5.02 (5.20)
IV	$C_{13}H_{26}FNSi_3$	299.6	52.38 (52.12)	8.64 (8.75)	6.40 (6.34)	4.69 (4.68)
V	$C_{12}H_{37}FN_2Si_5$	368.9	39.10 (39.07)	10.13 (10.11)	5.40 (5.15)	7.59 (7.59)
VI	$C_{10}H_{30}F_2N_2Si_4$	328.7	36.41 (36.54)	9.01 (9.20)	11.40 (11.56)	8.44 (8.52)
VII	$C_{10}H_{31}FN_2Si_4$	310.7	38.57 (38.66)	9.92 (10.06)	5.90 (6.11)	9.00 (9.02)
VIII	$C_{11}H_{33}FN_2Si_4$	324.7	40.50 (40.68)	10.22 (10.24)	5.65 (5.85)	8.81 (8.63)
IX	$C_{12}H_{35}FN_2Si_4$	338.8	42.51 (42.55)	10.29 (10.41)	5.43 (5.61)	8.38 (8.27)
X	$C_{13}H_{37}FN_2Si_4$	352.8	44.34 (44.26)	10.42 (10.57)	5.20 (5.38)	7.84 (7.94)
XI	$C_{12}H_{33}FN_2Si_4$	336.8	42.93 (42.80)	9.66 (9.88)	5.50 (5.64)	8.25 (8.32)
XII	$C_{16}H_{35}FN_2Si_4$	386.8	49.76 (49.68)	9.00 (9.12)	5.10 (4.91)	7.24 (7.24)

TABELLE 4. MASSEN- UND INFRAROTSPEKTREN DER VERBINDUNGEN I-XII

Massenspektrum		Infrarotspektrum
<i>m/e</i>	Zuordnung	(cm^{-1})
<i>Verbindung I</i>		
227	M^+	2960 s, 2900 m, 2250 s, 1440 w, 1405 m,
212	$[M-CH_3]^+$	1300 w, 1255 vs, 1180 s, 1110 w, 1030 w,
208	$[M-F]^+$	1000 vs, 940 vs, 915 (sh), 880 m, 840 vs,
196	$[M-H(CH_3)_2]^+$	830 (sh), 760 s, 680 s, 645 m, 620 m
147	$SiFNSi_2Me_2$	550 w, 475 m, 435 w, 410 w.
134	NSi_2Me_3	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung II</i>		
255	M^+	2960 s, 2900 m, 2880 w, 1460 m, 1410 m,
240	$[M-CH_3]^+$	1300 w, 1270 m, 1255 vs, 1230 (sh), 1010 (sh),
224	$[M-H(CH_3)_2]^+$	985 vs, 975 vs, 910 vs, 880 w, 870 w, 850 s, 830 m,
210	$[M-(CH_3)_3]^+$	765 s, 705 s, 685 s, 640 m, 620 m, 500 m, 440 m,
195	$C_2H_5SiF_2NSi_2Me_2$	420 m.
148	$HSiFNSi_2Me_2$	
144	$HSiNSi_2Me_3$	
134	$SiFNSiMe_3$	
130	NSi_2Me_3	
sowie weitere Bruchstücke		

(Fortgesetzt)

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Massenspektrum		Infrarotspektrum
<i>m/e</i>	Zuordnung	(cm^{-1})
<i>Verbindung III</i>		
269	M^+	2960 s, 2940 w, 2900 m, 2880 m, 1455 m,
254	$[M-\text{CH}_3]^+$	1405 m, 1265 (sh), 1200 vs, 1220 (sh),
250	$[M-\text{F}]^+$	1210 m, 1065 m, 1005 m, 975 vs, 915 vs,
238	$[M-\text{H}(\text{CH}_3)_2]^+$	880 m, 860 m, 845 s, 825 m, 800 (sh),
224	$[M-(\text{CH}_3)_3]^+$	760 s, 725 m, 715 w, 680 s, 635 w, 620 m
211	$[M-\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7]^+$	510 s, 470 m, 420 m.
209	$[M-(\text{CH}_3)_4]^+$	
195	$[M-\text{HSiMe}_3]^+$	
134	SiFNSiMe_3	
130	NSi_2Me_4	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung IV</i>		
299	M^+	3070 m, 3050 w, 3020 w, 2980 (sh), 2950 s,
284	$[M-\text{CH}_3]^+$	2900 m, 1425 s, 1400 w, 1255 (sh), 1250 vs,
280	$[M-\text{F}]^+$	1115 s, 945 vs, 900 vs, 875 w, 840 s, 820 w, 780 s,
222	$[M-\text{C}_6\text{H}_5]^+$	760 m, 730 s, 720 w, 690 m, 670 m, 640 w, 615 m,
192	$\text{SiFNSi}_2\text{Me}_5$	480 m, 425 s.
134	SiFNSiMe_3	
130	NSi_2Me_4	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung V</i>		
368	M^+	2980 m, 2960 s, 2900 m, 2195 s, 1440 w, 1405 m,
353	$[M-\text{CH}_3]^+$	1300 m, 1265 m, 1250 s, 955 vs, 915 vs, 860 vs,
349	$[M-\text{F}]^+$	765 s, 680 s, 655 m, 620 m, 525 w, 475 m, 420 m.
294	$[M-\text{HSiMe}_3]^+$	
277	$[M-\text{SiFMe}_2]^+$	
264	$[M-\text{H}, \text{SiMe}_5]^+$	
260	$[M-\text{HF}, \text{SiMe}_4]^+$	
134	SiFNSiMe_3	
130	NSi_2Me_4	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung VI</i>		
328	M^+	2980 m, 2960 s, 2900 m, 1435 m, 1405 m, 1250 s,
313	$[M-\text{CH}_3]^+$	1190 s, 1085 s, 1060 (sh), 985 vs, 920 vs, 890 s,
309	$[M-\text{F}]^+$	840 vs, 760 s, 750 m, 680 s, 655 w, 620 m, 575 w,
297	$[M-\text{H}(\text{CH}_3)_2]^+$	560 s, 490 s, 420 s, 390 w.
225	$[M-\text{SiMe}_5]^+$	
221	$[M-\text{FSiMe}_4]^+$	
134	SiFNSiMe_3	
130	NSi_2Me_4	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung VII</i>		
310	M^+	2960 s, 2900 m, 2200 s, 1440 w, 1405 m, 1250 s,
295	$[M-\text{CH}_3]^+$	1185 s, 1085 s, 960 vs, 930 vs, 880 m, 870 m,
291	$[M-\text{F}]^+$	835 vs, 760 s, 745 m, 680 s, 650 m, 620 m, 560 m,
279	$[M-\text{H}(\text{CH}_3)_2]^+$	480 w, 400 w.
221	$[M-\text{HSiMe}_4]^+$	
217	$[M-\text{HFSiMe}_3]^+$	
207	$[M-\text{HNCH}_3\text{SiMe}_3]^+$	
203	$[M-\text{FSiMe}_4]^+$	
134	SiFNSiMe_3	
130	NSiMe_4	
sowie weitere Bruchstücke		

(Fortgesetzt)

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Massenspektrum		Infrarotspektrum
m/e	Zuordnung	(cm ⁻¹)
<i>Verbindung VIII</i>		
324	M ⁺	2980(sh), 2960 s, 2900 m, 2820 m, 1440 w,
309	[M-CH ₃] ⁺	1405 m, 1265 (sh), 1250 s, 1185 s, 1070 s,
305	[M-F] ⁺	1035 m, 950 s, 910 vs, 870 (sh), 840 vs, 785 m,
236	[M-SiMe ₄] ⁺	770 s, 750 w, 730 w, 680 s, 650 m, 630 w, 620 m,
217	[M-FSiMe ₄] ⁺	535 m, 470 m, 410 s.
134	SiFNSiMe ₃	
130	NSi ₂ Me ₄	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung IX</i>		
338	M ⁺	2960 s, 2900 m, 2880 (sh), 2820 m, 1455 m,
323	[M-CH ₃] ⁺	1405 m, 1260 (sh), 1250 s, 1180 s, 1115 m,
319	[M-F] ⁺	1070 s, 1030 w, 1010 m, 965 m, 945 s, 900 vs,
309	[M-C ₂ H ₅] ⁺	865 m, 840 vs, 810 (sh), 765 s, 750 (sh), 700 m,
250	[M-SiMe ₄] ⁺	680 s, 655 w, 630 w, 620 m, 555 m, 450 w, 420 s.
231	[M-FSiMe ₄] ⁺	
217	[M-FSiMe ₂ C ₂ H ₅] ⁺	
134	SiFNSiMe ₃	
130	NSi ₂ Me ₄	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung X</i>		
352	M ⁺	2980 (sh), 2960 s, 2900 m, 2870 w, 2820 m,
337	[M-CH ₃] ⁺	1450 m, 1405 m, 1330 w, 1250 s, 1210 m, 1180 m,
333	[M-F] ⁺	1070 (sh), 1060 s, 1030 w, 1000 m, 945 s, 900 vs,
309	[M-C ₃ H ₇] ⁺	840 vs, 790 w, 760 s, 750 (sh), 720 m, 675 s, 650 w,
279	[M-SiMe ₃] ⁺	615 w, 560 m, 470 w, 415 s.
264	[M-SiMe ₄] ⁺	
245	[M-FSiMe ₄] ⁺	
203	[M-F, C ₃ H ₇ NSiMe ₃] ⁺	
134	SiFNSiMe ₃	
130	NSi ₂ Me ₄	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung XI</i>		
336	M ⁺	3060 m, 2980 (sh), 2960 s, 2900 m, 2820 m,
321	[M-CH ₃] ⁺	1590 m, 1440 w, 1400 s, 1250 s, 1185 s, 1075 s,
317	[M-F] ⁺	1040 w, 1010 m, 985 w, 950 vs, 905 vs, 870 m,
294	[M-CH ₃ , C ₂ H ₃] ⁺	840 vs, 765 s, 750 (sh), 710 m, 680 s, 630 w,
263	[M-SiMe ₃] ⁺	620 w, 570 s, 530 m, 410 w.
248	[M-SiMe ₄] ⁺	
229	[M-FSiMe ₄] ⁺	
134	SiFNSiMe ₃	
130	NSi ₂ Me ₄	
sowie weitere Bruchstücke		
<i>Verbindung XII</i>		
386	M ⁺	3070 m, 3050 w, 2970 s, 2900 m, 2820 m,
371	[M-CH ₃] ⁺	1590 w, 1460 w, 1430 m, 1400 m, 1375 m,
367	[M-F] ⁺	1300 w, 1255 s, 1200 (sh), 1185 m, 1155 m,
313	[M-SiMe ₃] ⁺	1120 s, 1075 s, 1035 w, 955 vs, 895 vs, 870 m,
279	[M-SiFMe ₄] ⁺	845 vs, 760 m, 740 s, 700 s, 680 m, 620 w,
Sowie weitere Bruchstücke		570 s, 525 s, 515 (sh), 475 m, 420 w.

analog zur Methode von Wannagat und Bürger [5] gewonnen wurde. Für die Massenspektren stand ein MAT CH5-Gerät, für die ^1H - und ^{19}F -NMR-Messungen ein hochauflösendes Bruker 60 E Kernresonanzgerät zur Verfügung. Die IR-Spektren wurden von kapillaren Filmen zwischen KBr-Platten mit einem Perkin—Elmer Gitterspektrometer Modell 125 aufgenommen. Die Molmassenbestimmungen erfolgten jeweils massenspektroskopisch. Die analytischen Daten und Molekulargewichte der Verbindungen I–XII sind in Tabelle 3 wiedergegeben, die Massen- und IR-Spektren in der Tabelle 4.

Darstellung der Bis(trimethylsilyl)-aminodifluorsilane I–III

In einem 250 ml Zweihalskolben (Kolben 1) mit Tropftrichter und aufgesetztem Kühler werden 1.5 Mol SbF_3 vorgelegt. Das obere Ende des Kühlers wird mit einem Gaseinleitrohr versehen, das in einem 500 ml Zweihalskolben (Kolben 2) reicht. Kolben 2, der eine Lösung von 1 Mol Lithiumhexamethyldisilazan in 300 ml Petroläther enthält, ist wiederum mit einem Kühler, an den ein CaCl_2 -Trockenturm angeschlossen ist, versehen.

Nach Kühlung der beiden Intensivkühler und des Kolben 2 mittels eines Kryostaten auf -70° werden unter Rührung in beiden Kolben 1.2 Mol der jeweiligen Trichlorsilane in Kolben 1 zugetropft. In stark exothermer Reaktion entstehen in Kolben 1 die entsprechenden Trifluorsilane, die nach beendeter Zugabe der Chlorsilane durch Erhöhung der Temperatur in Kühler 1 in Kolben 2 übergetrieben werden. Mit Ende der Gaseinleitung in Kolben 2 wird dieser unter Weiterkühlung des Kühlers 2 auf 30° erwärmt und eine Std. bei dieser Temperatur belassen. Anschliessend wird der Petroläther am Rotationsverdampfer abgezogen, die entstandenen Bis(trimethylsilyl)-aminodifluorsilane werden über eine 20 cm Vigreuxkolonne destilliert.

Bis(trimethylsilyl)-amino-methyl-phenylfluorsilan IV und Bis[bis(trimethylsilyl)-amino]-fluorsilan V

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler mit angeschlossenem Trockenturm werden unter Rühren zu 1 Mol Lithiumhexamethyldisilazan in 300 ml Petroläther 1.1 Mol des Methyl-phenylsiliciumdifluorids bzw. Bis(trimethylsilyl)-aminodifluorsilans zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 Std. zum Sieden des Petroläthers erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen, die entstandenen Verbindungen werden über eine 20 cm Vigreuxkolonne destilliert.

Bis(trimethylsilyl)-amino-trimethylsilylmethylaminofluorsilane VI–XII

Die Darstellung und Aufarbeitung dieser Produkte verläuft analog den Verbindungen IV und V. Statt des Lithiumhexamethyldisilazans wird jedoch das Lithiumsalz des Trimethylsilylmethylamins in Petroläther vorgelegt.

Literatur

- 1 U. Wannagat und H. Bürger, Z. Anorg. Allg. Chem. 326 (1964) 309.
- 2 U. Wannagat, K. Behmel und H. Bürger, Chem. Ber. 97 (1964) 2029
- 3 N. Wiberg, F. Raschig und K.H. Schmid, J. Organometal. Chem., 10 (1967) 29.
- 4 U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber., 94 (1961) 1540
- 5 U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. 76 (1964) 497
- 6 U. Wannagat, H. Bürger und F. Höfler, Monatsb. Chem. 99 (1968) 1198.
- 7 U. Klingebiel und A. Meller, Chem. Ber., im Druck.