

Received: February 4, 1980

SYNTHESE VON FLUORSILYLOXIMEN

D. BENTMANN und U. KLINGEBIEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,
3400 Göttingen (Bundesrepublik Deutschland)

SUMMARY

Fluorosilanes react with lithium salts of acyclic and cyclic oximes, eliminating LiF and forming O-fluorosilyloximes and O,O'-fluorosilyldioximes in a molar ratio 1 : 2. The N-O bond is cleaved in the reaction of O-fluorosilyloximes with butyllithium. Bis(tert.-butylfluorophenyl)-disiloxane and tris(tert.-butylphenyl)-cyclo-trisiloxane have been isolated from these reactions. NMR and mass spectra are reported for all compounds.

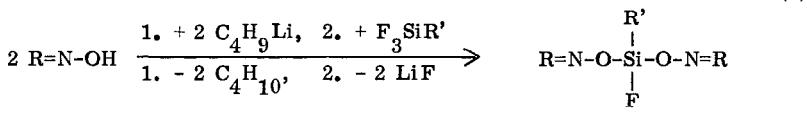
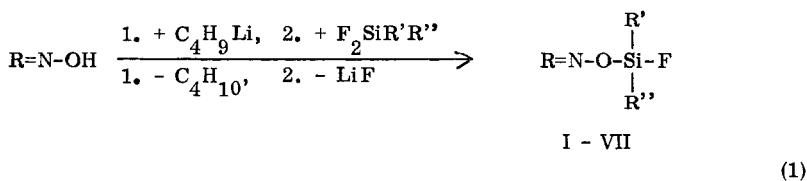
ZUSAMMENFASSUNG

Fluorsilane reagieren mit Lithiumsalzen acyclischer und cyclischer Oxime unter LiF-Abspaltung und Bildung von O-Fluorsilyloximen. O,O'-Fluorosilyldioxime werden im Molverhältnis 1 : 2 erhalten. Reaktionen von O-Fluorosilyloximen mit Butyllithium verlaufen unter Spaltung der N-O-Bindung. Isoliert wurden in diesen Reaktionen Bis(tert.-butylfluorophenyl)-disiloxan und Tris(tert.-butylphenyl)-cyclo-trisiloxan. Die NMR- und Massenspektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Während das Reaktionsverhalten von Oximen mit Triorganylchlorsilanen schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen war [1], sind bisher keine Reaktionen

mit Mono- und Diorganylfluorsilanen unter Bildung von Fluorsilyloximen beschrieben. Nach der Darstellung fluorsilylsubstituierter Hydrazine [2] und Hydrazone [3] sowie deren intramolekularen Cyclisierung in der Umsetzung mit Butyllithium zu fünfgliedrigen Ringen [3, 4] unter LiF- und Butanabspaltung interessierten uns analoge Versuche am Oximsystem. Nach vorheriger Lithiierung reagieren acyclische und cyclische Oxime mit Fluorsilanen zu O-Fluorsilyloximen. Im Molverhältnis 2 : 1 werden O,O'-Fluorsilyl-dioxime erhalten.

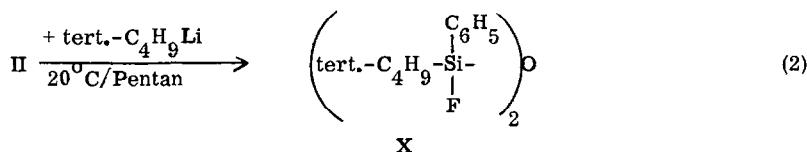


	R	R'	R''
I	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
II	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅
III	C(CH ₃) ₂	N[Si(CH ₃) ₃] ₂	F
IV	C(CH ₂) ₄	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
V	C(CH ₂) ₅	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅
VI	C(CH ₂) ₅	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
VII	C(CH ₂) ₅	N C(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃	F
VIII	C(CH ₃) ₂	N[Si(CH ₃) ₃] ₂	-
IX	C(CH ₂) ₅	N C(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃	-

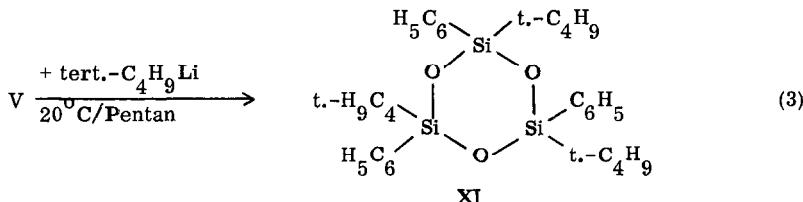
Die thermische als auch hydrolytische Beständigkeit fluorsilylsubstituierter Oxime steigt mit zunehmender Größe der Substituenten am Silicium, so daß zur Synthese der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen bevorzugt tert.-Butyl-

gruppen verwendet wurden. I - VII und IX sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, die unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destillieren. VIII ist farblos und kristallisiert nach der Destillation aus. Ringschlußreaktionen mit starken Basen, wie tert.-Butyllithium, die mit fluorsilylsubstituierten Hydrazinen [4] oder gleichartig substituierten Hydrazonen [3] in hohen Ausbeuten erfolgten, verliefen bei den Fluorsilyloximen unter Spaltung der N-O-Bindung und nicht unter Bildung von 1-Aza-2-oxa-3-sila-5-cyclopentenen. Neben nicht reagiertem Fluorsilyloxim (jeweils ca. 50 %), abgespaltenem iso-Butan und nicht näher charakterisierten polymeren Stoffen wurden in diesen Umsetzungen, auch bei wiederholten Versuchen unter variierter Reaktionsbedingungen (Temperatur und Lösungsmittel), Disiloxane und cyclo-Trisiloxane gebildet. Isoliert wurden auf diese Weise die bisher nicht beschriebenen Verbindungen **X** und **XI**.

Bis(tert.-butyl-fluor-phenyl)-disiloxan (**X**):



Tris(tert.-butyl-phenyl)-cyclotrisiloxan (**XI**):



Eine Substitution des Fluors in den Oximen durch eine tert.-Butylgruppe wurde nicht beobachtet.

Die den ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter sind in der Tabelle aufgeführt. Das ^1H -NMR-Spektrum von **XI** zeigt im tert.-Butylbereich neben zwei Signalen, die von der Intensität (1 : 2) dem trans-Isomeren zugeordnet werden können [5], ein weiteres Signal geringerer Intensität bei 1.93 [ppm], das für die Existenz eines cis-Isomeren spricht. Eine Trennung

der beiden Isomeren durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petrolether gelang nicht. In den IR-Aufnahmen von I - IX werden die $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungen im Bereich von $1630 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

TABELLE

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

Verb.	$\delta^{1}\text{H}$ [ppm]	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	J_{HF} [Hz]	
I	1.09 1.92	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	5.3	1.3 $\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$
II	1.06 1.82 1.93	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ C_6H_5	3.6	0.9 $\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$
III	0.26 1.97	SiCH_3 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	25.8	0.85 FSiNSiCH_3
IV	1.09 2.6/1.6	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}(\text{CH}_2)_4$	5.7	1.2 $\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$
V ^{b)}	1.07 2.8/1.4	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}(\text{CH}_2)_5$	3.4	1.0 $\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$
VI	1.09 2.7/1.3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}(\text{CH}_2)_5$	5.7	1.1 $\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$
VII	0.30 1.40 2.7/1.5	SiCH_3 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}(\text{CH}_2)_5$	28.6	1.1 FSiNSiCH_3 0.85 FSiNCCH_3
VIII	0.22 1.91	SiCH_3 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	27.4	1.0 FSiNSiCH_3

TABELLE (Fortsetzung)

Verb.	$\delta^{1\text{H}}$ [ppm]	$\delta^{19\text{F}}$ [ppm]	J_{HF} [Hz]
IX	0.25 SiCH ₃ 1.38 C(CH ₃) ₃ 2.7/1.5 C(CH ₂) ₅	29.9	1.1 FSiNSiCH ₃ 0.9 FSiNCCH ₃
X	0.98 1.03 } C(CH ₃) ₃	10.6 10.7	0.7 FSiC(CH ₃) ₃
XI	0.72 } 1 C(CH ₃) ₃ 0.93 } 2 C(CH ₃) ₃ 1.08 cis C(CH ₃) ₃ 7.9/7.2 C ₆ H ₅		
<p>a) vermessen als 30 %ige Lösung in CH₂Cl₂, TMS und C₆F₆ intern;</p> <p>b) $\delta^{29\text{Si}}$ (vermessen als 50 %ige Lösung in C₆F₆, TMS intern) = - 16.7 ppm, $J_{\text{SiF}} = 307.4$ Hz,</p>			

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden in einer trockenen N₂-Atmosphäre durchgeführt. -
¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. - ²⁹Si-NMR-Spektrum: Bruker HX-8-Kernresonanzgerät. - Massenspektren: CH-5-Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Angabe der Spektren bis Basispeak = 100 %).

Darstellung der Fluorsilyloxime I - IX

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 0.2 mol des jeweiligen Fluorsilans (für VIII und IX 0.1 mol) in ca. 100 ml Petrolether vorgelegt und unter Röhren bei Raumtemperatur mit einer Aufschämmung der äquimolaren Menge (I - VII) bzw. bimolaren Menge (VIII und IX) frisch

lithiierten Oxims in 150 ml n-Hexan versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 1 h am Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und die entstandenen Verbindungen durch fraktionierte Destillation gereinigt. VIII kristallisierte während der Destillation aus und wurde zusätzlich aus Petrolether umkristallisiert.

Dimethylketon-O-di-(tert.-butyl)fluorsilyloxim I. Ausb. 36 g (78 %), Kp. $75^{\circ}\text{C}/10 \text{ Torr}$; IR: $1640 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{>C=N-})$; MS: 233 (13) $[\text{M}]^+$, 176 (100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{FNOSi}$ (233.4) Ber. C 56.61 H 10.36
Gef. C 56.36 H 10.26

Dimethylketon-O-tert.-butylfluorphenylsilyloxim II. Ausb. 33 g (65 %), Kp. $98^{\circ}\text{C}/0.01 \text{ Torr}$; IR: $1635 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{>C=N-})$; MS: 253 (5) $[\text{M}]^+$, 195 (100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{10}]^+$.
 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{FNOSi}$ (253.4) Ber. C 61.62 H 7.96
Gef. C 61.35 H 7.71

Dimethylketon-O-bis(trimethylsilyl)amino-difluorsilyloxim III. Ausb. 36 g (60 %), Kp. $100^{\circ}\text{C}/8 \text{ Torr}$; IR: $1650 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{>C=N-})$; MS: 298 (1) $[\text{M}]^+$, 283 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.
 $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{F}_2\text{N}_2\text{OSi}_3$ (298.6) Ber. C 36.21 H 8.10
Gef. C 35.82 H 8.34

cyclo-Pentanon-O-di-(tert.-butyl)fluorsilyloxim IV. Ausb. 36 g (70 %), Kp. $73^{\circ}\text{C}/0.01 \text{ Torr}$; IR: $1645 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{>C=N-})$; MS: 259 (1) $[\text{M}]^+$, 202 (100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$.
 $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{FNOSi}$ (259.4) Ber. C 60.18 H 10.10
Gef. C 60.26 H 9.88

cyclo-Hexanon-O-tert.-butylfluorphenylsilyloxim V. Ausb. 46 g (80 %), Kp. $110^{\circ}\text{C}/0.01 \text{ Torr}$; IR: $1630 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{>C=N-})$; MS: 293 (1) $[\text{M}]^+$, 278 (15) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 236 (100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{FNOSi}$ (293.5) Ber. C 65.49 H 8.24
Gef. C 65.20 H 8.01

cyclo-Hexanon-O-di(tert.-butyl)fluorsilyloxim VI. Ausb. 45 g (83 %), Kp. $92^{\circ}\text{C}/0.01 \text{ Torr}$; IR: $1640 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{>C=N-})$; MS: 273 (1) $[\text{M}]^+$, 216 (100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{FNOSi}$ (273.5) Ber. C 61.49 H 10.32
Gef. C 61.63 H 10.56

cyclo-Hexanon-O-(tert.-butyltrimethylsilyl)amino-difluorsilyloxim VII. Ausb.
 48 g (75 %), Kp. $80^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; IR: 1650 cm^{-1} $\nu(\text{C=N}-)$; MS: 322 (1) $[\text{M}]^+$,
 307 (100) $[\text{M-CH}_3]^+$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{F}_2\text{N}_2\text{OSi}_2$ (322.6) Ber. C 48.41 H 8.75
 Gef. C 48.36 H 8.99

Bis(dimethylketon)-O, O'-bis(trimethylsilyl)amino-fluorsilyldioxim VIII. Ausb.
 23 g (65 %), Kp. $145^{\circ}\text{C}/8$ Torr, Schmp. 62°C ; IR: 1650 cm^{-1} $\nu(\text{C=N}-)$; MS: 351
 (< 1) $[\text{M}]^+$, 336 (100) $[\text{M-CH}_3]^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{FN}_3\text{O}_2\text{Si}_3$ (351.7) Ber. C 40.99 H 8.60
 Gef. C 40.71 H 8.54

Di-(cyclo-hexanon)-O, O'-(tert.-butyltrimethylsilyl)amino-fluorsilyldioxim IX.
 Ausb. 25 g (60 %), Kp. $135^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; IR: 1650 cm^{-1} $\nu(\text{C=N}-)$; MS: 415 (1)
 $[\text{M}]^+$, 400 (62) $[\text{M-CH}_3]^+$, 342 (4) $[\text{M-Si(CH}_3)_3]^+$, 306 (7), 297 (37), 249 (15) 185 (13),
 171 (25), 130 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{FN}_3\text{O}_2\text{Si}_2$ (415.7) Ber. C 54.90 H 9.21
 Gef. C 54.73 H 9.09

Bis(tert.-butylfluorophenyl)-disiloxan X. 0.1 mol II in 100 ml n-Pentan werden
 bei Raumtemperatur unter Röhren mit 0.1 mol tert.-Butyllithium (15 %ige Lösung
 in Pentan) versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für I - IX beschrieben. Ausb. ca.
 20 - 25 % bezogen auf eingesetztes II, Kp. $70^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; MS: 378 (5) $[\text{M}]^+$, 321
 (55) $[\text{M-C}_4\text{H}_9]^+$, 279 (70), 265 (18), 217 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{F}_2\text{OSi}_2$ (378.6) Ber. C 63.45 H 7.45
 Gef. C 63.13 H 7.16

Tris(tert.-butylphenyl)-cyclo-trisiloxan XI. Die Darstellung erfolgte analog
 X. Nach dem Abdestillieren von nicht reagiertem V kristallisierte eine Fraktion
 bei $190 - 198^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr aus. Der Festkörper wurde aus Petrolether und Benzol
 umkristallisiert und anschließend als XI charakterisiert. Ausb. jeweils ca. 18 -
 25 % bezogen auf eingesetztes V, Schmp. $197 - 199^{\circ}\text{C}$. MS: 534 (3) $[\text{M}]^+$, 499 (4)
 $[\text{M-CH}_3]^+$, 477 (77) $[\text{M-C}_4\text{H}_9]^+$, 435 (16), 414 (8), 400 (10), 393 (41), 377 (7), 363
 (15), 357 (22), 331 (8), 315 (100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Si}_3$ (534.9) Ber. C 67.36 H 7.91
 Gef. C 67.31 H 7.83

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 A. Singh, V. D. Gupta, G. Srivastava und R. C. Mehrotra, *J. Organomet. Chem.* 64 (1964) 145.
- 2 U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 438 (1978) 137.
- 3 U. Klingebiel und P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* (1979) 457;
J. Organomet. Chem. 178 (1979) 409.
- 4 U. Klingebiel, G. Wendenburg und A. Meller, *Monatsh. Chem.* 110 (1979) 289.
- 5 V. E. Shklover, N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, K. A. Andrianov, B. G. Zavin und V. S. Svistunov, *J. Struct. Chem.* 15 (1974) 79.