

Nils Wiberg und Boris Neruda

Silylazide, V¹⁾

Darstellung, Eigenschaften und Struktur einiger Silylazide

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

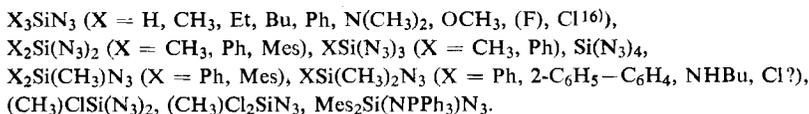
(Eingegangen am 24. Juli 1965)

Durch Umsetzung von Silylhalogeniden mit Lithiumazid in Tetrahydrofuran bzw. mit Natriumazid in Pyridin lassen sich Silylazide in guten Ausbeuten gewinnen. Eigenschaften sowie Infrarotspektren und Strukturprobleme einer Reihe nach dieser Methode dargestellter Silylazide werden beschrieben.

Während die rein organischen Azide seit vielen Jahrzehnten intensiv bearbeitet werden — Triphenylmethylazid wurde bereits 1909 von *H. Wieland*²⁾ dargestellt —, sind bis zum Jahre 1961 mit Ausnahme der Wismutzide³⁾ Ph_2BiN_3 und $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{N}_3)_2$ ⁴⁾ sowie eines Thalliumazids³⁾ $\text{PhTl}(\text{N}_3)_2$ keine Organometallazide beschrieben. Mit dem Jahre 1961 erwachte das Interesse an diesen Verbindungen: in kurzer Zeitfolge erschienen Publikationen über Organogermanium-^{5,6)}, -zinn-^{5,7)} und -bleiazide⁸⁾. Über die erfolgreiche Darstellung von Phenyl- und Methyl-siliciumaziden berichteten im Jahre 1962 nicht weniger als fünf voneinander unabhängige Arbeitskreise: *L. Birkofer* et al.⁹⁾, *W. Sundermeyer*¹⁰⁾, *G. Urry* et al.¹¹⁾, *R. West* et al.⁵⁾, *N. Wiberg* et al.¹²⁾. In der Folgezeit wurde das Gebiet der Siliciumazide intensiv bearbeitet (vgl. Lit.^{1,5,7-18)}); einschließlich der in der vorliegenden Arbeit hinzukommenden

- 1) IV. Mittel.: *N. Wiberg* und *K. H. Schmid*, *Angew. Chem.* **76**, 380 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 444 (1964).
- 2) *H. Wieland*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 3020 (1909).
- 3) *F. Challenger* und *O. V. Richards*, *J. chem. Soc. [London]* **1934**, 405.
- 4) Hier und folgend bedeuten: Ph = Phenyl, Et = Äthyl, Bu = n-Butyl, Mes = Mesityl.
- 5) *R. West* und *J. S. Thayer*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1763 (1962); *Inorg. Chem.* **3**, 406, 889 (1964); **4**, 114 (1965); *R. West* und *J. M. Gaidis*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5699 (1964).
- 6) *I. Ruidisch* und *M. Schmidt*, *J. organomet. Chem.* **1**, 493 (1964).
- 7) *J. G. A. Luijten*, *M. J. Janssen* und *G. J. M. Van der Kerk*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 202 (1962); *Chimia [Zürich]* **16**, 10 (1962).
- 8) *E. Lieber* und *F. M. Keane*, *Chem. and Ind.* **1961**, 747; *E. Lieber*, *C. N. R. Rao* und *F. M. Keane*, *J. inorg. nuclear Chem.* **25**, 631 (1963).
- 9) *L. Birkofer*, *A. Ritter* und *P. Richter*, *Angew. Chem.* **74**, 293, 494 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 267 (1962); *Chem. Ber.* **96**, 2750 (1963).
- 10) *W. Sundermeyer*, *Angew. Chem.* **74**, 717, 875 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 595 (1962); *Chem. Ber.* **96**, 1293 (1963).
- 11) *J. W. Conolly* und *G. Urry*, *Inorg. Chem.* **1**, 718 (1962).
- 12) *N. Wiberg*, *F. Raschig* und *R. Sustmann*, *Angew. Chem.* **74**, 388, 716 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 551 (1963); *N. Wiberg* und *K. H. Schmid*, *ebenda* **76**, 381 (1964).
- 13) *W. T. Reichle*, *Inorg. Chem.* **3**, 402 (1964).
- 14) *E. Wiberg* und *H. Michaud*, *Z. Naturforsch.* **9b**, 500 (1954).
- 15) *E. A. V. Ebsworth* und *M. J. Mays*, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 3450.
- 16) *H. Bürger*, Privatmitteilung.
- 17) *K. Rühlmann*, *A. Reiche* und *M. Becker*, *Chem. Ber.* **98**, 1814 (1965).

Azide und des schon länger bekannten Siliciumtetraazids¹⁴⁾ sind inzwischen folgende 24 Silylazide dargestellt worden:

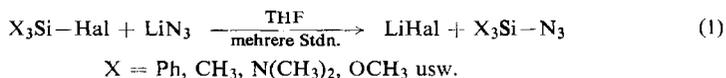


Im folgenden sollen nun im Zusammenhang mit den Silylaziden allgemeine Darstellungsmethoden, einige charakteristische Eigenschaften, sowie Infrarotspektren und Strukturprobleme behandelt werden. In weiteren Publikationen¹⁸⁾ wird dann im einzelnen über die chemischen Eigenschaften der Silylazide berichtet.

Darstellung der Silylazide

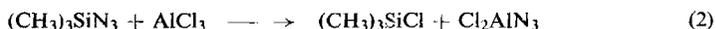
Silylazide werden am besten durch Azidierung von Silylhalogeniden (Halogen = F, Cl) mit Alkalimetallazid in einem polaren und protonenfreien Lösungsmittel gewonnen. Voraussetzung für einen glatten Reaktionsablauf ist eine gewisse Löslichkeit des Alkalimetallazids sowie Unlöslichkeit des gebildeten Metallhalogenids im Reaktionsmedium. Als besonders wirksame und allgemein anwendbare Azidierungsmedien erwiesen sich *Lithiumazid in Tetrahydrofuran* (a) und *Natriumazid in Pyridin* (b), während das elegante, von *W. Sundermeyer*¹⁰⁾ ausgearbeitete Verfahren der Azidierung in Salzschmelzen wohl der Darstellung thermisch „sicherer“ Azide vorbehalten bleibt. Wegen der Unlöslichkeit der Alkalimetallazide in Kohlenwasserstoffen (z. B. Pentan, Benzol) sowie der Löslichkeit von Lithiumchlorid in Pyridin bieten die Kombinationen Alkalimetallazid/Kohlenwasserstoff¹⁴⁾ und Lithiumazid/Pyridin keine besonderen Vorteile als Azidierungsmedien für Silylchloride.

Zu a: Die Umsetzung von überschüssigem Lithiumazid mit Silylhalogeniden in Tetrahydrofuran führt zur quantitativen Bildung von Silylaziden:



Die Bildung von Trifluorsilylazid gemäß (1) konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden; das Azid ließ sich jedoch nicht von Tetrahydrofuran trennen. Versuche zur Darstellung eines Trimesitylsilylazids, ausgehend von Trimesitylfluorsilan, waren bis jetzt erfolglos.

Als Katalysator wurde im Falle der Darstellung des Trimethylsilylazids Aluminiumtrichlorid empfohlen¹¹⁾. Wir konnten jedoch zeigen, daß Trimethylsilylazid mit



Aluminiumchlorid quantitativ nach (2) abreagiert¹⁸⁾, so daß die katalytische Wirkung von AlCl₃ in Frage gestellt ist.

Zu b: Auch die Azidierung der Silylhalogenide mit Natriumazid in Pyridin führt zur quantitativen Bildung von Silylaziden. Allerdings ist die Entfernung letzter Spuren von Pyridin im Falle flüssiger Azide meistens nur durch Säulenchromatographie an saurem Aluminiumoxid möglich (nicht geeignet zur Reinigung von Phenyltriazidosisilan¹²⁾, da sich dieses Azid am Säulenmaterial zum Teil zersetzt). Bildet die Silylkomponente einen Komplex mit dem Pyridin (z. B. SiF₄), so versagt dieses Verfahren.

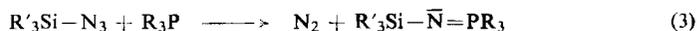
¹⁸⁾ Veröffentlichungen in Vorbereitung; vgl. auch *N. Wiberg, K. H. Schmid* und *Wan-Chul Joo*, *Angew. Chem.* **77**, 1042 (1965).

Als weitere Möglichkeiten zur Einführung von Azidgruppen in Silylverbindungen werden in der Literatur die Umaminierung ($R_3Si-NR'_2 + R''N_3 \rightarrow R_3Si-N_3 + R''NR'_2$; $R'' = H^{15}$ oder $R-CO^{17}$), die Azidierung mit $(CH_3)_3SiN_3^{10}$, sowie die Thermolyse von Tetrazolen⁹) genannt. Die der eigentlichen Silyldarstellung vorausgehende Präparation der Azidierungsmittel muß, sofern die Darstellung des Azids auch nach (a) bzw. (b) möglich ist, als Nachteil dieser drei Verfahren gewertet werden.

Eigenschaften der Silylazide

Die Silylazide sind farblose Flüssigkeiten bzw. Feststoffe (s. Tab. 1), die sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Äther, Benzol, Methylenechlorid im allgemeinen gut lösen. Da die Azide sehr hydrolyseempfindlich sind, müssen alle chemischen Operationen bei der Darstellung oder weiteren chemischen Umsetzung unter peinlichem Wasserausschluß vorgenommen werden. Nichtbeachtung dieser Regel führt zur Bildung von Stickstoffwasserstoff, der eingeatmet heftigen Kopfschmerz und angereichert in Destillationsrückständen gefährvolle Explosionen hervorruft.

Thermisch sind die Silylazide bemerkenswert stabil: erst oberhalb von 300° wird Stickstoff entbunden¹⁸). Bei wesentlich tieferen Temperaturen ($\approx 100^\circ$) erfolgt dagegen eine Stickstoffentwicklung, wenn man Phosphine oder Alkylanionen mit Silylaziden umsetzt^{12, 18}):



Nach (3) wurde die in der Tab. 1 aufgeführte Verbindung $Mes_2Si(NPPh_3)N_3$ aus $Mes_2Si(N_3)_2$ dargestellt.

Tab. 1. Siedepunkte, Schmelzpunkte, Brechungsindizes und einige Wellenzahlen von IR-Banden der Silylazide

Verbindung	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	n_D^{20} (°C)	$\nu_{as} N_3$	$\nu_s N_3$	δN_3	ν_{Si-N_3}
$(CH_3)_3SiN_3$	-95 ¹²⁾	95/720	1.4155 (20)	2139 sst	1324 st	584 s	532 st
Et_3SiN_3	—	104/95	1.4424 (20)	2136 sst	1320 st	≈ 580 *)	528 m
Bu_3SiN_3	—	88/10 ⁻³	1.4522 (22)	2138 sst	1319 st	580 s	544 sst
Ph_3SiN_3	83	100—105/10 ⁻³	—	2145 sst	1316 st	665 s?	572 sst
$Mes_2(CH_3)SiN_3$	65—68	—	—	2141 sst	1318 st	544 m 686 st	532 m
$[(CH_3)_2N]_3SiN_3$	—	76/11	1.4494 (20)	2137 sst	1333 m	584 s	539 st
$(CH_3O)_3SiN_3$	—	18/4	1.3969 (26)	2169 sst	1344 st	664 s?	570 st
(F_3SiN_3)	**)	—	—	≈ 2200	—	—	—
$Mes_2Si(NPPh_3)N_3$	189	—	—	2134 sst	1322 m?	—	—
$Ph_2Si(N_3)_2$	—	85—90/10 ⁻³	1.5887 (20)	2158 sst 2144 sst	1320 st	665 s	583 st 564 st
$Mes_2Si(N_3)_2$	87.5	—	—	2153 sst 2146 sst	1312 sst 1320 st	—	—

*) verdeckt durch $\nu_s SiC_3$: 604/cm und 594/cm.

***) lag gelöst in THF vor.

Infrarotspektren der Silylazide

Die IR-Spektren der einzelnen Azide wurden im Bereich von 350 bis 4000/cm aufgenommen. In Tab. 1 sind die für das Folgende wichtigen Wellenzahlen der N_3 -Valenz- und N_3 -Deformationsschwingungen sowie der $Si-N_3$ -Valenzschwingung aufgeführt. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren des Silylazids und des entsprechenden Silylchlorids, wodurch die intensitätsstarken Schwingungen $\nu_{as}N_3$ (erwartungsgemäß aufgespalten bei Diaziden), $\nu_s N_3$ (Kombinationston $\nu_s + \nu_{as}$ bei $\approx 3440/cm$) und $\nu Si-N_3$ festzulegen waren¹⁹⁾. Schwierigkeiten bereitete die Zuordnung der δN_3 -Schwingungen, da diese mit unterschiedlicher Lage und Intensität erscheinen. Eindeutig ist die Zuordnung im Falle der Trialkylsilylazide wegen der Möglichkeit, drei Azide mit lagekonstanten Azidgruppen-Schwingungen aber verschiedenartigen R_3Si -Gerüstschwingungen zu vergleichen. Im Falle des Triphenyl- und Trimethoxysilylazids sind die schwachen Banden bei 665/cm nicht mit Sicherheit δN_3 zuzuschreiben; ebensogut könnten sie durch $\nu Si-N_3$ bei 570/cm verdeckt sein.

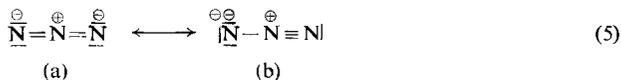
Für Aussagen über die $X-N_3$ -Bindung eignet sich in besonderem Maße die durch Kopplung kaum beeinflusste *asymmetrische Azid-Valenzschwingung*, da je nach Azidtyp $\nu_{as}N_3$ bestimmte Wellenzahlenbereiche einnimmt (vgl. Tab. 2). Die symmetrische Azid-Valenzschwingung ist wegen Kopplung mit gleichrassigen und lageähnlichen Schwingungen meistens nicht charakteristisch und daher zur Lösung von Bindungsfragen ungeeignet.

Tab. 2. Wellenzahlenbereiche verschiedener Azidtypen

Azidtyp	Ionisch gebundene	Kovalent gebundene	Komplex gebundene
	Azide $Me^+ \overset{\ominus}{N}=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}$	Azide $R-\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}=\overset{\ominus}{N}$	Azide $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ Me \end{matrix} \overset{\oplus}{N}=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}$
Wellenzahlenbereich [cm ⁻¹]	<2050	um 2110 [*])	>2140

*¹⁹⁾ Induktive und mesomere Effekte des Liganden R, die positivierend (negativierend) auf die Azidgruppen wirken, führen zu einer Erhöhung (Erniedrigung) der Wellenzahl (z. B. *p*-Methoxy-phenylazid 2085/cm²⁰⁾, Phenylazid 2112/cm²⁰⁾, *o*-Nitro-phenylazid 2136/cm²¹⁾, 2,6-Dinitro-phenylazid 2150/cm²¹⁾).

Die Lage der $\nu_{as}N_3$ -Frequenz wird durch die Mesomerie (5) diktiert:



Mit zunehmender Beteiligung der Grenzformel (5b) an der Mesomerie (5) erscheint $\nu_{as}N_3$ bei zunehmend höheren Wellenzahlen²²⁾. Die Vergrößerung des Gewichtes von Grenzformel (5b) kann erfolgen 1) durch Ligandenanlagerung an das zweifach negativ geladene Stickstoffatom (Beispiele: $K^+ \overset{\oplus}{N}=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}$; 2041/cm, $CH_3-\overset{\oplus}{N}=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}$; 2106/cm²³⁾,

¹⁹⁾ Die von *R. West* et al.⁵⁾ für $(CH_3)_3SiN_3$ bei 675/cm und 880/cm aufgefundenen und als δN_3 bzw. $\nu Si-N_3$ bezeichneten Banden traten in unseren Spektren nicht auf; sie sind wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen ($(CH_3)_3SiOH$? $\nu_{as}SiC_3$ 687/cm, $\nu_{as}CH_3$ 885/cm).

²⁰⁾ Bei organischen Aziden $R-N_3$ beobachtet man häufig eine Aufspaltung der $\nu_{as}N_3$ -Bande, welche man u. U. durch Resonanz der $\nu_{as}N_3$ -Schwingung mit einem benachbarten Ober- oder Kombinationston ($2\nu C-N$?) erklären könnte. Die angegebenen Wellenzahlen stellen den Mittelwert der zwei für $\nu_{as}N_3$ gemessenen Absorptionsmaxima dar.

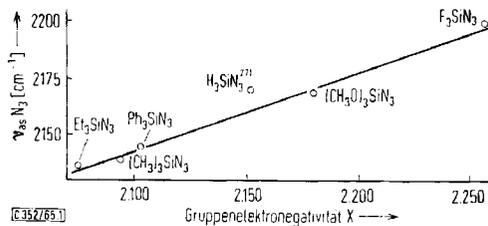
²¹⁾ *J. N. Scheinker* und *J. K. Ssyркин*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. **14**, 478 (1950).

²²⁾ Vgl. auch *J. Fujita*, *K. Nakamoto* und *M. Kobayashi*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3295 (1956), *E. Lieber*, *C. N. R. Rao*, *T. S. Chao* und *C. W. W. Hoffman*, *Analytic. Chem.* **29**, 916 (1957), und *J. N. Scheinker* et al.²¹⁾.

²³⁾ *E. Mantica* und *G. Zerbi*, *Gazz. chim. ital.* **90**, 53 (1960).

$\text{Cl}_5\overset{\ominus}{\text{Sb}}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{H}_3\text{C})-\text{N}\equiv\text{N}$: 2160/cm²⁴), 2) durch Liganden, die induktiv bzw. mesomer der Azidgruppe Elektronensubstanz entziehen²⁵).

Aus Tab. 1 und 2 ersieht man, daß die asymmetrische Azid-Valenzschwingung $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ der Silylazide im Bereich der kovalent gebundenen Azide liegt. Wie wir feststellten, wird die Lage dieser Schwingung dabei weitgehend durch die Gruppenelektronegativität $X_{\text{R}_3\text{Si}}$ der Silylgruppe²⁶) bestimmt: $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ steigt proportional mit $X_{\text{R}_3\text{Si}}$ an (Abbild.)²⁷). Da sowohl der vom Silicium ausgehende induktive als auch der über eine (p→d)_π-Bindung zustande kommende mesomere Effekt sich mit steigender Gruppenelektronegativität $X_{\text{R}_3\text{Si}}$ gleichmäßig ändern wird (–I-Effekt nimmt zu, –R-Effekt sehr wahrscheinlich²⁹) auch), ist der gefundene Zusammenhang zwischen $X_{\text{R}_3\text{Si}}$ und $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ recht einleuchtend. Über die Größe der (p→d)_π-Beziehung zwischen der Azid- und der Silylgruppe kann aus den Meßergebnissen allerdings nichts Eindeutiges ausgesagt werden.



Abhängigkeit der Lage der asymmetrischen Azid-Valenzschwingungen der Silylazide von der Elektronegativität der Silylgruppen

Die, verglichen mit Alkylaziden, etwas höhere Frequenzlage der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung in Organosilylaziden ($\Delta\nu \approx 30/\text{cm}$) wurde durch eine zusätzliche (p→d)_π-Bindungsbeziehung zwischen dem Silicium und der Azidgruppe erklärt⁵). Da Alkylgruppen weniger elektronegativ als Triorganosilylgruppen sind ($X_{\text{CH}_3} = 2.0328$), $X_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} = 2.0926$), läßt sich der Frequenzanstieg aber ebensogut auf eine Zunahme des positiven Feldeffektes beim Übergang von der Alkyl- zur Triorganosilylgruppe zurückführen. Auch die Änderung des Azidbindungswinkels beim Übergang vom System $\text{>C}-\text{N}-\text{NN}$ zum System $\text{>Si}-\text{N}-\text{NN}$ (s. unten) wirkt sich wohl in der Bandenlage von $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ aus.

Überraschend ist die niedrige Frequenzlage der Si–N-Valenzschwingungen ($\approx 535/\text{cm}$), da die Si–N-Schwingungen normalerweise in der Gegend um 800/cm

²⁴) J. Goubeau, E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. 97, 884 (1964).

²⁵) Da die durch Schwingungskopplung einerseits und elektronische Effekte andererseits hervorgerufenen Wellenzahlverschiebungen oft in der gleichen Größenordnung liegen, sind nur Aussagen bei schwingungsspektroskopisch ähnlichen Verbindungen eindeutig.

²⁶) Die Gruppenelektronegativitäten sind der Arbeit von W. A. Ponomarenko und J. P. Jegorow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1960, 1133, entnommen.

²⁷) Die Abweichung von der Geraden im Falle des Silylazids ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß gasförmiges H_3SiN_3 IR-spektroskopisch vermessen wurde¹⁵). Der Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand ist aber oft mit einer Frequenzverschiebung der Banden zu niedrigeren Wellenzahlen verbunden (vgl. H. Kriegsmann²⁸). Im Falle des Trimethylsilylazids konnten wir z. B. eine Verschiebung von 4/cm feststellen.

²⁸) W. Förster und H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 327, 305 (1964).

²⁹) H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 299, 78 (1959); H. Kriegsmann und G. Engelhardt, ebenda 310, 320 (1961).

erwartet werden (Et_3SiNH_2 ³⁰): 828/cm, $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{NH}_2$: 850/cm), und man vergleichsweise beim Übergang von Methylamin (νCN : 1045/cm) zu Methylazid (νCN : 910/cm) nur einen νCN -Frequenzabfall von 135/cm beobachtet. Diese Tatsache läßt sich durch die Annahme eines stark aufgeweiteten Si—N—N-Winkels erklären (die Alternative einer schwachen Si—N-Bindung ist aus den oben dargelegten Gründen unwahrscheinlich). Berechnet man die $\nu\text{Si}-\text{N}_3$ -Frequenz in stark vereinfachender Weise für ein lineares Si—N—N—N-Gerüst ($\angle\text{Si}-\text{N}-\text{N} = 180^\circ$) nach dem Zweimassenmodell mit starrer N_3 -Gruppe sowie einer Si—N-Einfachbindungskraftkonstante von 2.87 mdyn/Å³¹), so erhält man mit 539/cm einen Wert, der in der Größenordnung der gefundenen Si—N-Wellenzahlen liegt.

Einen weiteren Hinweis für ein lineares Si—N—N—N-Gerüst in den Silylaziden erhält man aus dem *Schwingungsspektrum des Trimethylsilylazids*:

Die Schwingungsspektren von Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{X}-\text{Y}$ mit linearem bzw. gewinkeltem Si—X—Y-Gerüst (Punktgruppe C_{3v} bzw. C_s) müssen sich nämlich durch die Bandenzahl unterscheiden, da die Gruppe C_{3v} zum Unterschied von C_s entartete Rassen enthält. Allerdings führt die beim Übergang $\text{C}_{3v} \rightarrow \text{C}_s$ theoretisch zu fordernde Aufspaltung der Rasse E in $\text{A}' + \text{A}''$ nicht notwendigerweise zu einer mit den gebräuchlichen Spektrometern auflösbaren Bandenaufspaltung. Häufig kann die Bandenaufspaltung erst beobachtet werden, wenn eine der Schwingungen in A' bzw. A'' durch Kopplung mit einer gleichrassigen dritten Schwingung verschoben wird.

Beim Vergleich der IR-Spektren von Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{X}-\text{Y}$ mit bekannter Struktur fällt auf, daß insbesondere die $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Schwingung je nach Strukturtyp zu charakteristischen Absorptionsbanden führt: Verbindungstypen der Punktgruppe C_{3v} zeigen im IR-Spektrum erwartungsgemäß eine $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Bande der

Tab. 3. $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Schwingungen³²) von Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiXY}$

Punktgruppe C_{3v} (lineares Si—X—Y-Gerüst)		Punktgruppe C_s (gewinkeltes Si—X—Y-Gerüst)	
Verbindung	$\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ [cm ⁻¹]	Verbindung	$\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ [cm ⁻¹]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ *)	858	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	885 845
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	846	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	868 842
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	849	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NHCH}_3$	866 834
$(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$	845	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NPPH}_3$	862 828
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNC}$	855	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ ³⁴)	853 841
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ³³) **)	842		
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ **)	836		

*) Bei den Trimethylhalogensilanen entfällt Y.

***) Die Punktgruppe C_{3v} ist hier als Untergruppe der Molekülpunktgruppe D_{3h} aufzufassen.

³⁰) H. Bürger, Inorg. Nucl. Chem. Letters 1, 11 (1965).

³¹) Die Si—N-Einfachbindungskraftkonstante wurde von uns experimentell zu 2.87 ± 0.13 mdyn/Å bestimmt: N. Wiberg und K. H. Schmid, Z. anorg. allg. Chem., Juni 1966.

³²) Die Wellenzahlen der $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Schwingung sind zum Teil den Arbeiten von H. Kriegsmann entnommen: Z. anorg. allg. Chem. 294, 113 (1958); 311, 180 (1961); Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1088 (1957).

³³) J. Pump, E. G. Rochow und U. Wannagat, Mh. Chem. 94, 588 (1963): nach dem Schwingungsspektrum hat $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCNSi}(\text{CH}_3)_3$ ein Symmetriezentrum; das SiNCNSi-Gerüst muß daher linear sein, da eine Transkonfiguration der Silylgruppen wegen des sp-hybridisierten mittleren Kohlenstoffatoms nicht möglich ist.

³⁴) C. C. Cerato, J. L. Lauer und H. C. Beachell, J. chem. Physics 22, 1 (1954).

Rasse E (die zweite in A_2 liegende $\rho_{as}CH_3$ -Schwingung ist IR-inaktiv); von den drei bei Verbindungstypen der Punktgruppe C_s erwarteten $\rho_{as}CH_3$ -Schwingungen ($2A'' + A'$) ist durchwegs eine ρ -Schwingung (wohl als Folge der Kopplungsabstoßung zwischen den Schwingungen der Rasse A'') von den beiden anderen sichtbar abgetrennt (vgl. Tab. 3). Das Auftreten nur einer Bande im Bereich der $\rho_{as}CH_3$ -Absorption im Falle des Trimethylsilylazids spricht deshalb für ein lineares Si—N—N—N-Gerüst^{35, 35a}).

Auch die *Azid-Deformationsschwingung* muß beim Übergang von der Symmetrie C_{3v} zu C_s aufspalten. Dementsprechend wurden bei den Alkylaziden und der Stickstoffwasserstoffsäure jeweils zwei Deformationsschwingungen aufgefunden: HN_3 ³⁶: 522 und 672/cm, CH_3N_3 ²³: 555 und 666/cm, PhN_3 : 534 und 669/cm. Bei den Trialkylsilylaziden, für die eine sichere Zuordnung der δN_3 -Absorption getroffen wurde, erscheint jedoch nur eine Deformationsschwingung, eine Tatsache, die wiederum für ein lineares Si—N—N—N-Gerüst spricht.

Zur Frage der Struktur der Verbindungen $R_3Si—XYZ$ $XYZ = NCO, NCS, NNN, NC(NSiR_3)$

Für Verbindungen des Typs $R_3Si—X=Y=Z$ werden in der Literatur Strukturen sowohl mit linearem als auch mit gewinkeltem Si—X—Y-Gerüst vorgeschlagen. So lassen sich die Rotations- oder Schwingungsspektren der Verbindungen H_3SiNCO ¹⁵, H_3SiNCS ³⁷, $Si(NCO)_4$ ³⁸ und $(CH_3)_3Si—NCN—Si(CH_3)_3$ ³³ nur mit einer linearen Anordnung der 4 Atome SiXYZ in Einklang bringen, wogegen man für die Verbindungen H_3SiN_3 ¹⁵, $(CH_3)_3SiNCO$ ³⁸, $(CH_3)_3SiNCS$ ³⁹, $Si(NCS)_4$ ³⁹ und $(CH_3)_3SiN_3$ ⁵ Strukturen mit C_s -Symmetrie diskutiert. Unsere infrarotspektroskopischen Untersuchungen sprechen im Falle der Triorganylsilylazide R_3SiN_3 wiederum für linearen Aufbau der SiXYZ-Gruppierung. Man muß sich daher fragen, ob die Natur in der Tat zwei verschiedene Strukturmöglichkeiten für ein und dasselbe Molekülgerüst Si—XYZ realisiert, oder ob alle erwähnten Verbindungen nach einem einheitlichen Strukturprinzip aufgebaut sind. Die sehr ähnliche Frequenzlage der $\nu Si—N$ -Bande bei den Verbindungen R_3SiXYZ (vgl. Tab. 4) spricht eigentlich mehr für das einheitliche, lineare Strukturprinzip. Eine endgültige Klärung der Strukturfrage darf man sich indes erst von einer Strukturbestimmung durch Elektronenbeugung erhoffen.

Tab. 4. Wellenzahlen [cm^{-1}] der Si—XYZ-Valenzschwingung

	$R_3Si—NCO$	$R_3Si—NNN$	$R_3Si—NCS$
R = H	?	578	497
R = CH_3	528	532	433

³⁵) Auch die Spektren von Trimethylsilylisocyanat und Trimethylsilylisothiocyanat weisen nur eine $\rho_{as}CH_3$ -Absorption auf.

^{35a}) L. Birkofer (Ramanspektren, *Angew. Chem.* **77**, 422 (1965)) sowie H. Bürger (Privatmitteilung) sind zu entsprechenden Ergebnissen gekommen.

³⁶) D. A. Dows und G. C. Pimentel, *J. chem. Physics* **23**, 1258 (1955).

³⁷) D. R. Jenkins, R. Kewley und T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1284 (1962); E. A. V. Ebsworth, R. Mould, R. Taylor, G. R. Wilkinson und L. A. Woodward, ebenda **58**, 1069 (1962).

³⁸) J. Goubeau, E. Heubach, D. Paulin und I. Widmaier, *Z. anorg. allg. Chem.* **300**, 194 (1959).

³⁹) J. Goubeau und J. Reyhing, *Z. anorg. allg. Chem.* **294**, 96 (1958).

Beschreibung der Versuche

Die Verbindungen *Trimethylchlorsilan*, *Triphenylchlorsilan* und *Diphenyldichlorsilan* standen zur Verfügung. *Triäthylchlorsilan*⁴⁰⁾, *Tributylchlorsilan*⁴¹⁾, *Trimethoxychlorsilan*⁴²⁾, *Tris-(dimethylamino)-chlorsilan*⁴³⁾ und *Siliciumtetrafluorid*⁴⁴⁾ wurden nach bekannten Literaturvorschriften bereitet.

Dimesityldichlorsilan: Zu einer aus 1.425 Mol Brommesitylen und 21.5 g Lithium in 1.2 l Äther unter Luftausschluß bereiteten *Mesityllithium*-Lösung (Ausb. an *Mesityllithium*: 65–85%) gibt man, nachdem der Äther durch 1.5 l Benzol ersetzt wurde, innerhalb 1 Stde. unter Rühren 500 mMol *Siliciumtetrachlorid* und kocht anschließend 3 Stdn. unter Rückfluß. Man filtriert unter Wasserausschluß ab, wäscht mit Benzol nach und erhält nach Abziehen des Benzols und einmaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther 140 g (83%) *Dimesityldichlorsilan* in langen Spießeln. Schmp. 120–121°, Sdp._{0.001} 154–156°.

$C_{18}H_{22}Cl_2Si$ (337.4) Ber. C 64.08 H 6.57 Cl 21.02 Si 8.32
Gef. C 64.27 H 6.24 Cl 21.1 Si 7.75
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 349

Zur weiteren Struktursicherung wurde das *Dimesityldichlorsilan* mit Natriumäthylat in siedendem Äthanol in das bereits beschriebene *Dimesityldiäthoxysilan*⁴⁵⁾ übergeführt: farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 66.5–67° (Lit. 63.5–64°).

$C_{22}H_{32}O_2Si$ (356.6) Ber. C 74.10 H 9.05 Gef. C 74.28 H 8.95

Dimesityl-methyl-chlorsilan: Die Darstellung erfolgt analog der *Dimesityldichlorsilan*-Darstellung (statt des *Siliciumtetrachlorids* setzt man *Methyltrichlorsilan* ein). Das Rohprodukt wird zweimal aus Diäthyläther umkristallisiert (Ausb. 25%) und schmilzt dann bei 100–102°.

$C_{19}H_{25}ClSi$ (316.9) Ber. C 72.00 H 7.95 Cl 11.19 Gef. C 72.12 H 8.07 Cl 11.55

Dimesityldifluorsilan: In 500 ccm einer 406 mMol *Mesityllithium* enthaltenden Ätherlösung leitet man langsam 203 mMol *Siliciumtetrafluorid* ein. Man zieht den Äther vollständig ab und destilliert aus dem Rückstand mit der offenen Flamme i. Hochvak. *Dimesityldifluorsilan* ab. Rohausb. 52.0 g (ca. 86%). Aus Diäthyläther farblose Nadeln vom Schmp. 144–146°.

$C_{18}H_{22}F_2Si$ (304.5) Ber. C 71.01 H 7.28 Gef. C 69.92 H 7.61
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 296

Mit Natriumäthylat in siedendem Äthanol konnte *Dimesityldifluorsilan* wie im Falle des *Dimesityldichlorsilans* (s. d.) in das *Dimesityldiäthoxysilan* übergeführt werden.

Trimesitylfluorsilan: Man läßt 9.1 g (30 mMol) *Dimesityldifluorsilan* mit 300 mMol *Mesityllithium* in 500 ccm siedendem Benzol 12 Stdn. lang reagieren. Hierauf wird das Benzol durch niedrig siedendes Petroläther ersetzt (im Petroläther ist *Mesityllithium* unlöslich). Die Petrolätherlösung schiebt man durch eine mit saurem Al_2O_3 (Akt.-Stufe I, Firma Woelm) gefüllte Säule und zieht anschließend den Petroläther teilweise ab. Es kristallisiert *Trimesitylfluorsilan* in schneeweißen Kristallen aus, Schmp. 193–193.5°, Ausb. 40%.

$C_{27}H_{33}FSi$ (404.6) Ber. C 80.14 H 8.22 Gef. C 79.37 H 8.47
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 388

40) P. A. Di Giorgio, W. A. Strong, L. H. Sommer und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1380 (1946).

41) E. Larsson, Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förrh. **28**, 1 (1958), ref. C. A. **53**, 21 622 i (1959).

42) J. Goubeau und H. Behr, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 2 (1953).

43) H. Brederveld und H. I. Waterman, Research **5**, 537 (1952).

44) J. A. Gierut, F. J. Sowa und J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. **58**, 786 (1936).

45) H. Gilman und G. N. R. Smart, J. org. Chemistry **15**, 720 (1950).

Anmerkung: Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die beiden *ortho*-ständigen Methylgruppen der Mesitylreste verschiedenartig. Die Mesitylreste sind demnach im Trimesitylfluorsilan nicht mehr frei drehbar.

Darstellung von Azidosilanen: Man rührt eine Suspension von Lithiumazid⁴⁶⁾ in wasserfreier Halogensilan/Tetrahydrofuranlösung (LiN_3/THF -Methode, Hal = Cl, F), bzw. eine Suspension von Natriumazid in wasserfreier Halogensilan/Pyridinlösung (NaN_3/Py -Methode, Hal = Cl, in beiden Fällen 50% Azidüberschuß) 24 Stdn. bei Raumtemperatur. Anschließend filtriert man die Reaktionslösung von gebildetem Metallchlorid und überschüssigem Metallazid (Metall = Li, Na) ab. Das Lösungsmittel wird bei leichtem Unterdruck abdestilliert und das zurückbleibende Azid durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt. Im Falle der NaN_3/Py -Methode empfiehlt sich bei flüssigen Aziden eine nachträgliche Reinigung (Entfernen von Spuren Pyridin) durch Säulenchromatographie (Säulenfüllung: saures Al_2O_3 , Akt.-Stufe I, Firma Woelm; Lösungsmittel: Petroläther). Bezogen auf gebildetes Chlorid verlaufen die Azidierungen nach beiden Verfahren quantitativ. Die Ausbeuten an gereinigtem Silylazid liegen um 70%. Über Schmelzpunkte, Siedepunkte und Brechungsindizes der einzelnen Azide unterrichtet Tab. 1, über analytische Daten Tab. 5.

Tab. 5. Darstellungsmethoden und Analysenwerte der beschriebenen Silylazide.
Es bedeuten: I = LiN_3/THF -Methode, II = NaN_3/Py -Methode

Verbindung	Darst.-Methode	Reinigungs-methode (Torr)	Summen-formel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte			
				C	H	N	Si
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$	I	Destillat. bei 95° (720)	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{Si}$ (115.2)	Ber. 31.28 Gef. 31.52	7.87 8.05	36.47 36.07	24.38 23.82
Et_3SiN_3	I	Destillat. bei 104° (95)	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}$ (157.3)	Ber. 45.82 Gef. 46.58	9.61 9.22	26.71 26.69	— —
Bu_3SiN_3	I	Destillat. bei 88° (10^{-3})	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Si}$ (241.5)	Ber. 59.69 Gef. 60.30	11.27 11.44	17.40 16.84	11.63 11.21
Ph_3SiN_3	I, II	Kristallisat. aus Petroläther	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}$ (301.4)	Ber. 71.73 Gef. 72.58	5.02 5.29	13.94 13.63	9.32 9.40
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$	II	Destillat. bei 80—95° (10^{-3})	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{Si}$ (266.3)	Ber. 54.12 Gef. 54.62	3.78 3.83	31.55 31.86	10.54 10.13
$\text{Mes}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$	II	Kristallisat. aus Äther	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Si}$ (350.5)	Ber. 61.68 Gef. 62.29	6.33 6.64	23.98 22.43	8.01 8.37
$\text{Mes}_2(\text{CH}_3)\text{SiN}_3$	II	Kristallisat. aus Petroläther	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Si}$ (323.5)	Ber. 70.54 Gef. 71.38	7.79 8.01	12.99 13.11	8.68 8.26
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiN}_3$	I, II	Destillat. bei 76° (11)	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Si}$ (202.3)	Ber. 35.62 Gef. 35.95	8.97 8.91	41.53 41.26	13.88 13.69
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiN}_3$	I	vgl. Text	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}$ (163.2)	Ber. 22.07 Gef. 21.38	5.56 5.33	25.75 27.11	17.21 16.70

Besondere Bemerkungen zur Darstellung von:

Trimethylsilylazid: $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ und THF sind nur durch sorgfältige Kolonnendestillation zu trennen.

Tris(dimethylamino)-silylazid: Die Säulereinigung (NaN_3/Py -Methode) kann wegen der basischen Dimethylaminogruppen nicht durchgeführt werden.

Trimethoxysilylazid: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiN}_3$ zersetzt sich beim Aufbewahren zum Teil gemäß: $2 (\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiN}_3 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si} + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$. Auch während der Darstellung entstehen

⁴⁶⁾ R. Huisgen und I. Ugi, Chem. Ber. 90, 2925 (1957). Um methanolfreies Lithiumazid darzustellen, muß man das Azid mindestens 6 Stdn. im Hochvakuum auf 100° erhitzen.

immer $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ als Verunreinigungen, die sich nur durch isotherme Destillation von $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiN}_3$ abtrennen lassen: $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$: bis 5 Torr/18°, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiN}_3$: 1–4 Torr/18°, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$: 10^{-3} Torr/18°.

Trimesitylsilylazid: Mes_3SiF setzte sich in siedendem Pyridin weder mit Natriumazid (Reaktionsdauer 35 Stdn.) noch mit Lithiumazid (Reaktionsdauer 62 Stdn.; LiN_3 ist in Pyridin gut löslich) um. In beiden Fällen konnte Mes_3SiF fast quantitativ (87 und 84%) zurückgewonnen werden.

Trifluorsilylazid: Siliciumtetrafluorid bildet mit THF ein Diätherat $\text{SiF}_4(\text{THF})_2$, welches folgende Dampfdrucke in Torr (Temperatur °C) aufweist: 3 (–50), 7 (–34), 35 (–26), 65 (–21), 110 (–16.5), 197 (–12.5), 271 (–10.5), 490 (–2.2). Bei Raumtemperatur kann man eine SiF_4/THF -Lösung nur in geschlossenem Bombenrohr handhaben. Setzt man Lithiumazid mit einer SiF_4/THF -Lösung bei Raumtemperatur um ($\text{LiN}_3:\text{THF} = 1:1$), so geht das in reinem THF nur wenig lösliche LiN_3 vollständig in Lösung. Offensichtlich bildet sich ein THF-löslicher Komplex LiSiF_4N_3 , der aber beim Abziehen des THF i. Hochvak. zerfällt, da das Azid IR-spektroskopisch im flüchtigen Anteil gefunden wurde.

Die *Infrarotspektren* der einzelnen Azide wurden von Fräulein *Gertraud Aman* mit einem Perkin-Elmer Infrarot-Spektrometer Modell 21 im NaCl- und CsBr-Bereich angefertigt. Flüssige Azide kamen gasförmig bzw. flüssig (in kapillarer Schichtdicke), feste Azide in KBr bzw. aufgeschlämmt in Nujol und Hostafon zur Aufnahme.

Die Darstellung verschiedener Ausgangsverbindungen verdanken wir Herrn *Paul Wanning*.

[352/65]