

Hetero- π -Systeme, 17¹⁾

Aminosilylen (Aminosilandiyl)

Günther Maier*, Jörg Glatthaar und Hans Peter Reisenauer

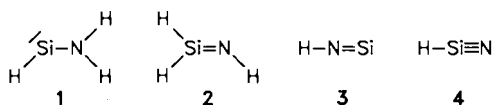
Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 2. August 1989

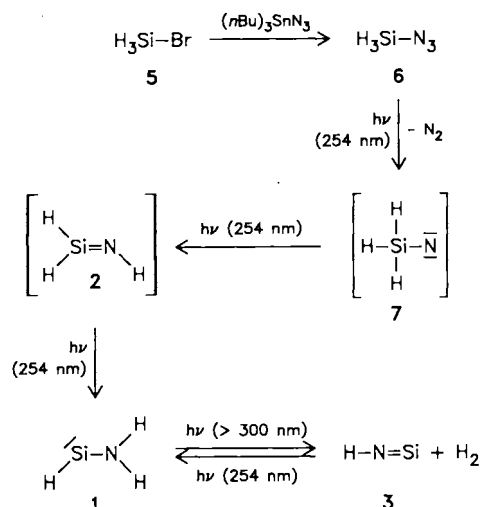
Key Words: Hydrogen capture / Matrix isolation / Photochemistry / Aminosilylene**Hetero π -Systems, 17¹⁾. — Aminosilylene (Aminosilandiyl)**

Aminosilylene can be prepared by 254-nm photolysis of silylazide isolated in an argon matrix at 12 K. Subsequent irradiation with wavelengths > 300 nm yields silaisonitrile (3) and molecular hydrogen. This reaction may be reversed with 254-nm light.

Verbindungen des divalenten Siliciums (Silylene, Silandiyle)²⁾ und solche mit Mehrfachbindungen³⁾ stehen nach wie vor im Blickpunkt des Interesses von Theoretikern und präparativ arbeitenden Chemikern. Von den Stickstoff-haltigen, unsubstituierten Grundkörpern 1–4 ist bisher nur das Silaisonitril (3) in einer Argon-Matrix direkt nachgewiesen worden⁴⁾. Silanimine werden seit längerem als reaktive Zwischenstufen postuliert⁵⁾, und mit dem *N*-(Tri-*tert*-butylsilyl)di-*tert*-butyl-Derivat ist kürzlich das erste bei Raumtemperatur beständige Silanimin synthetisiert worden⁶⁾.



Rechnungen⁷⁾ zum System $1 \rightleftharpoons 2$ zeigen, daß das Aminosilylen (1) das globale Minimum auf der H_3SiN -Energiehyperfläche darstellt und um etwa 20 kcal/mol stabiler als 2 sein sollte. Die berechnete Energiebarriere der Isomerisierung $2 \rightarrow 1$ ist mit etwa 60 kcal/mol jedoch so hoch, daß ein Nachweis von 2 gelingen sollte, sofern man einen geeigneten Reaktionskanal, der direkt zu 2 führt, findet. Einen idealen Einstieg in die H_3SiN -Hyperfläche bietet das



Silylazid (6)⁸⁾. Bereits 1966 wurde diese Verbindung in einer Argon-Matrix bei tiefen Temperaturen bestrahlt⁴⁾. Dabei wurde jedoch kein H_3SiN -Isomer, sondern das zwei Wasserstoff-Atome ärmere Silaisonitril (3) gefunden.

Wir haben nun Silylazid (6) und sein $[D_3]$ -Isotopomer auf einem neuen Wege durch Umsetzung von Tri-*n*-butylzinnazid und Silylbromid (5) synthetisiert und seine Photochemie in einer Argon-Matrix erneut untersucht.

Bei Verwendung einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm) wird das Silaisonitril (3) nur in Spuren gebildet, das Hauptprodukt ist Aminosilylen (1). Die Identifizierung von 1 folgt aus den IR- und UV-Spektren (Tab. 1, Abb. 1, 2). Man beobachtet zwei NH-Valenzschwingungen bei 3495 und bei 3409 cm^{-1} , die bei Substitution durch Deuterium um ca. -25% nach 2611 und 2501 cm^{-1} verschoben werden. Ebenso große Deuterium-Shifts zeigen die Banden bei 1975 ($[D_3]1$: 1432), 1563 ($[D_3]1$: 1179) und bei 570 cm^{-1} ($[D_3]1$: 444 cm^{-1}), die wir der SiH-Valenzschwingung, der ebenen NH_2 -Deformationsschwingung (scissoring) und der nicht ebenen NH_2 -Deformationsschwingung (wagging) zuordnen. Die Absorption bei 866 cm^{-1} , die nur einen Deuterium-Shift von -6% zeigt ($[D_3]1$: 814 cm^{-1}) dürfte von der SiN-Valenzschwingung herrühren. Die restlichen drei theoretisch zu erwartenden Fundamentalschwingungen haben offenbar zu geringe Intensitäten, um beobachtet werden zu können.

Aussagekräftig ist auch das UV-Spektrum. Silylene zeigen allgemein einen recht langwelligen $3n(Si) \rightarrow 3p(Si)$ -Übergang (Alkyl- und Aryl-substituierte Silylene sind gelbe Verbindungen), dessen Lage stark von den Substituenten abhängt^{9,10)} ($-I$ - und $+M$ -Gruppen bewirken eine hypsochrome Verschiebung). Wir konnten an einer Reihe von Silylenen zeigen, daß zwischen den nach der MNDO-Methode berechneten HOMO/LUMO-Differenzen und den experimentellen Anregungsenergien eine lineare Korrelation besteht, die eine verlässliche Voraussage des $n \rightarrow p$ -Übergangs ermöglicht¹¹⁾. Aus der für 1 berechneten HOMO/LUMO-Differenz (8.68 eV = 70 013 cm^{-1}) ergibt sich hiernach ein Erwartungswert von 345 nm. In guter Übereinstimmung hiermit beobachtet man für Aminosilylen (1) eine schwache, breite und unstrukturierte Bande bei 348 nm und zusätzlich intensivere Absorptionen bei 220 und 208 nm (Abb. 2). (Der langwelligen Bande überlagert ist der sehr scharfe Peak von HN bei 338 nm, dem bekannten Photoprodukt von Stickstoffwasserstoffsäure, HN_3 ¹¹⁾, die als Hydrolyseprodukt von 6 nie ganz vermieden werden kann.)

Setzt man nun die Photolyse mit der selektiven Anregung des Aminosilylens durch Licht mit Wellenlängen > 300 nm fort (Hg-Hochdrucklampe/Kantenfilter), so nehmen die IR- und UV-Banden von 1 kontinuierlich ab und diejenigen des Silaisonitrils (3) tauchen auf. Die Differenzspektren in Abb. 1 und 2 zeigen diesen Reaktionsverlauf. Wechselt man hiernach erneut auf eine Hg-Niederdrucklampe (254 nm) über, so werden etwa 90% des ursprünglich vorhandenen Aminosilylens (1) zurückgebildet. Die Dehydrierungs-

Tab. 1. IR-Absorptionen von Aminosilylen (1) und $[D_3]$ Aminosilylen ($[D_3]1$), Ar-Matrix, 12 K; rel. Intensitäten in Klammern (die Aufspaltungen der einzelnen Banden sind auf Matrixeffekte zurückzuführen)

Zuordnung	$HSiNH_2$ (1) [cm^{-1}] (I)	$DSiND_2$ ($[D_3]1$) [cm^{-1}] (I)
NH_2/ND_2 stretch	3494.5 (0.19)	2611.2 (0.25)
	3492.1 (0.14)	2607.4 (0.16)
	3489.2 (0.12)	2602.5 (0.08)
	3476.2 (0.05)	2600.1 (0.08)
NH_2/ND_2 stretch	3411.1 (0.06)	2500.8 (0.18)
	3408.7 (0.12)	2499.4 (0.15)
	3402.4 (0.10)	2496.9 (0.17)
	3395.2 (0.04)	2492.1 (0.11)
SiH/SiD stretch	1975.3 (1.00)	1432.4 (0.96)
	1969.5 (0.76)	1428.1 (0.72)
	1962.8 (0.49)	1422.3 (0.43)
	1927.1 (0.13)	1395.9 (0.05)
	1896.2 (0.06)	
NH_2/ND_2 scissoring	1565.5 (0.10)	1180.9 (0.25)
	1562.6 (0.52)	1179.3 (1.00)
	1557.3 (0.07)	1175.3 (0.19)
SiN stretch	866.4 (0.83)	814.3 (0.50)
	861.1 (0.07)	802.8 (0.12)
	856.3 (0.11)	
	851.9 (0.12)	
	849.0 (0.10)	
NH_2/ND_2 wagging	579.5 (0.27)	443.6 (0.69)
	573.7 (0.34)	(breit)
	570.4 (0.96)	
	566.5 (0.55)	
	556.4 (0.17)	
	551.1 (0.17)	

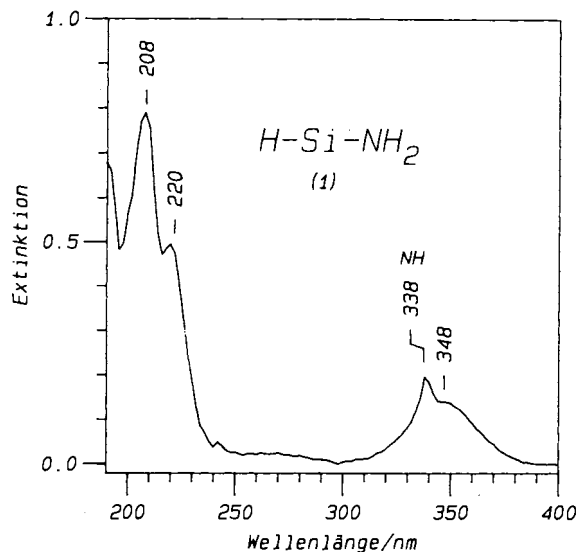


Abb. 2. UV-Spektrum von Aminosilylen (1): Differenzspektrum (Argon-Matrix, 12 K) der Reaktion $1 \rightarrow 3 + H_2$

Ausbeute an Aminosilylen (1) drastisch auf ca. 10% ab. Bemerkenswert ist, daß Hin- und Rückreaktion ($1 \rightleftharpoons 3$) einen starken kinetischen Isotopeneffekt zeigen: Mit der deuterierten Verbindung verlaufen beide Reaktionen erheblich langsamer¹².

Die geschilderte Bildung von Aminosilylen (1) aus Silylazid (6) ist zwar überraschend, läßt sich aber ohne weiteres verstehen: Zunächst wird bei der Bestrahlung Stickstoff aus 6 abgespalten. Das dabei entstehende Silylnitren (7) erfährt zunächst eine 1,2-H-Verschiebung zum Silanimin (2), ein zweiter 1,2-H-Shift gibt schließlich das Aminosilylen (1). Diesen Reaktionstyp (vgl. z. B. das Photogleichgewicht zwischen Silaethen und Methylsilylen) haben wir bei Silylenen schon früher beobachtet^{1,13}. Verwendet man 254-nm-Licht, bleibt die Reaktionsfolge auf dieser Stufe stehen, bei längerwelliger Bestrahlung (Anregung des langwelligen Übergangs von 1) schließt sich die Dehydrierung zu 3 an, eine Reaktion, die wir bei Stickstoff-freien Silylenen nie beobachtet haben¹³. Ein erneuter Wechsel zu der kürzeren Wellenlänge von 254 nm bewirkt dann eine Rückreaktion unter Einfang des abgespaltenen Wasserstoffs.

reaktion $1 \rightarrow 3$ ist also photochemisch umkehrbar! Allerdings gilt dies nur, solange sich beide Fragmente, HNSi und H_2 , noch in unmittelbarer Nachbarschaft (im gleichen Matrixkäfig) befinden, wie dies direkt nach der Photolyse der Fall sein sollte. Ermöglicht man vor der Rückreaktion das Auseinanderdiffundieren der beiden Teilchen durch Erwärmen der Matrix auf etwa 30 K, so sinkt die

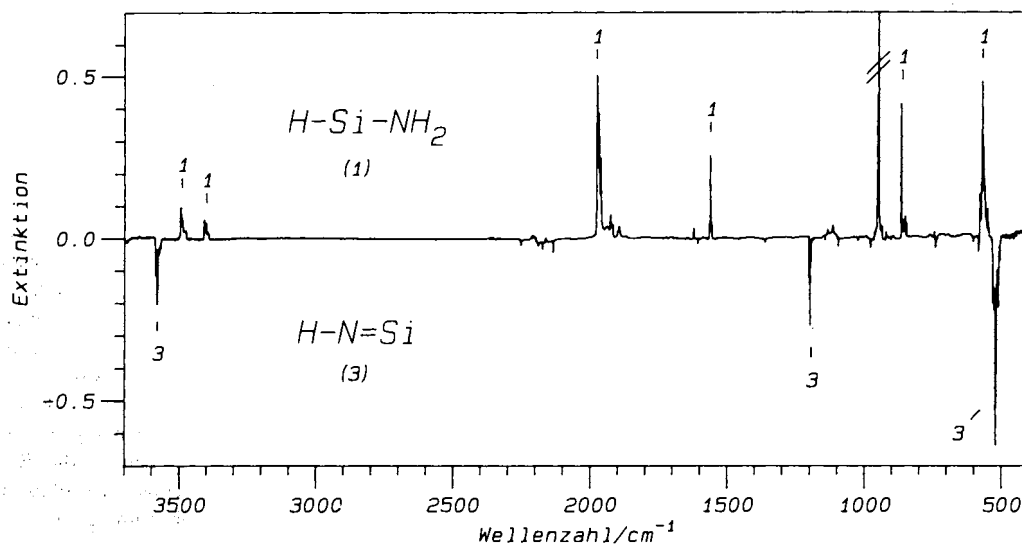


Abb. 1. IR-Spektren von Aminosilylen (1) (oben) und Silaisonitril (3) (unten): Differenzspektrum (Argon-Matrix, 12 K) der Reaktion $1 \rightarrow 3 + H_2$

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Anmerkungen: $n\text{Bu}_3\text{SnN}_3$ ¹⁴, H_3SiBr ¹⁵ und D_3SiBr wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. – Alle Manipulationen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Die Präparation und Reinigung der Bromsilane (**5**, $[\text{D}_3]\text{5}$) und der entsprechenden Silylazide (**6**, $[\text{D}_3]\text{6}$) erfolgte in einer Vakuumanlage. Der Gefährlichkeit der Silylazide (langsame Zersetzung bei Raumtemp. zu HN_3) wurde durch Benutzung von Schutzschilden, Schutzhelmen und Schutzlackierung der Reaktionsgefäße und Gas-Vorratskolben Rechnung getragen. Die Lagerung der Substanzen erfolgte in flüssigem N_2 .

Silylazid (6): 0.60 g (5.4 mmol) HBr-freies Bromsilan wurden im Vakuum in ein Schlenk-Rohr zu 2.33 g (7.0 mmol) entgastem $n\text{-Bu}_3\text{SnN}_3$ bei -196°C kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst auf -78°C (10 min), anschließend auf -30°C gebracht und 5 bis maximal 20 min magnetisch gerührt bis eine klare, gut rührfähige Flüssigkeit vorlag. Während des Auftauens und Rührens kam es zu einer langsamen Gasentwicklung. Man kondensierte alle leichtflüchtigen Produkte bei -30°C in eine auf -196°C gehaltene Kühlfalle ab. Die weitere Fraktionierung des Rohprodukts lieferte 8.90 ml (0.4 mmol) gasförmiges SiH_4 und 0.28 g (3.8 mmol, 71%) Silylazid (**6**) als farblose Flüssigkeit (bei -78°C).

H_3SiN_3 (**6**): IR- (Gas), UV- (Gas) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entsprachen den Literaturangaben⁸⁾. – MS (70 eV): m/z (%) = 73.0097 (ber. 73.0096) (100) $[\text{M}^+]$, 72 (94) $[\text{M}^+ - \text{H}]$, 71 (16) $[\text{M}^+ - 2\text{H}]$, 70 (20) $[\text{M}^+ - 3\text{H}]$, 44 (38) $[\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{H}]$, 43 (94) $[\text{HNSi}^+$ oder $\text{HN}_3^+]$, 42 (16) $[\text{SiN}^+]$.

D_3SiN_3 ($[\text{D}_3]\text{6}$): MS (70 eV): m/z (%) = 76.0297 (ber. 76.02856) (100) $[\text{M}^+]$, 74 (49) $[\text{M}^+ - \text{D}]$, 72 (4) $[\text{M}^+ - 2\text{D}]$, 70 (20) $[\text{M}^+ - 3\text{D}]$, 46 (36) $[\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{D}]$, 44 (54) $[\text{DNSi}^+]$, 42 (27) $[\text{NSi}^+]$.

Matrixisolierung von Aminosilylen (1): Kryostat: Displex Closed-Cycle System CSA 202 (Air Products); Bestrahlungsquellen: Hg-Höchstdrucklampe Osram HBO 200, Hg-Niederdrucklampe, Flächenstrahler (Gränzel); Spektrometer: FTIR-Gerät IFS 85 (Bruker), Dioden-Array Spektrometer HP 8452 (Hewlett-Packard).

Durchführung: Aus einem auf -78°C gekühlten Vorratskolben wurde Silylazid (**6**) über ein Nadelventil zusammen mit einem hohen Überschuß an Argon auf ein 12 K kaltes CsI-Fenster aufgedampft. Die Belichtungen erfolgten mit a) einer Hg-Niederdrucklampe/Vycor-Filter (vollständiger Umsatz $6 \rightarrow 1$ nach ca. 12 h), b) einer Hg-Höchstdrucklampe HBO 200/Kantenfilter $>310\text{ nm}$ (Schott KG1) (vollständiger Umsatz $1 \rightarrow 3$ nach ca. 2 h) und c) einer Hg-Niederdrucklampe/Vycor-Filter (etwa 90% Umsatz $3 \rightarrow 1$ nach ca. 12 h).

¹¹ 16. Mitteilung: G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Schöttler, U. Wessolek-Kraus, *J. Organomet. Chem.* **366** (1989) 25.

¹² Jüngste Zusammenfassungen über Silylene: P. P. Gaspar in *Reactive Intermediates* (M. Jones, R. A. Moss, Hrsg.), Bd. 1 (1978), S. 229, Bd. 2 (1982), S. 335, Bd. 3 (1985), S. 333, Wiley, New York; L. Fabry, *Chem.-Ztg.* **109** (1985) 281.

¹³ Übersicht über Si-Element-Mehrfachbindungen: G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419.

¹⁴ J. F. Ogilvie, S. Craddock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 364.

¹⁵ W. T. Reichle, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 402; D. R. Parker, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 618; *J. Organomet. Chem.* **110** (1976), C1; M. Elsheik, N. R. Pearson, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2491; N. Wiberg, G. Preiner, *Angew. Chem.* **90** (1978) 393, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 362.

¹⁶ N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 581.

¹⁷ T. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1775; B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. v. R.-Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 270.

¹⁸ E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3450.

¹⁹ M. J. Michalczyk, M. J. Fink, D. J. De Young, C. W. Carlson, K. M. Welsh, R. West, J. Michl, *Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds* **9** (1986) 75.

²⁰ Y. Apeloig, M. Karni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1048.

²¹ D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2838.

²² Den gleichen Effekt haben wir bei der photochemischen Dehydrierung von 1,1-Diazen beobachtet: J. H. Teles, G. Maier, B. A. Hess, L. J. Schaad, *Chem. Ber.* **122** (1989) 749.

²³ G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, D. Littmann, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2369.

²⁴ H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Synthesis* **1976**, 329.

²⁵ L. G. L. Ward, *Inorg. Synth.* **11** (1968) 159; G. Fritz, D. Kummer, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1143.

[244/89]