

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SILICIUM-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN
CVII*. DARSTELLUNG, SCHWINGUNGSSPEKTREN UND
NORMALKOORDINATENANALYSE VON DISILYLAMIDEN DER
3. GRUPPE: $M[N(SiMe_3)_2]_3$ MIT $M=Al, Ga$ UND In

H. BÜRGER, J. CICHON, U. GOETZE, U. WANNAGAT UND H. J. WISMAR

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Mai 1971)

SUMMARY

The formerly unknown silylamides $Ga[N(SiMe_3)_2]_3$ (II) and $In[N(SiMe_3)_2]_3$ (III) as well as $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ (I) were prepared in excellent yields from $LiN(SiMe_3)_2$ and the appropriate chlorides. Their thermal behaviour was investigated by thermal analysis. All compounds are monomeric, the central metal atoms possessing a trigonal environment. (II) is isostructural with (I) and the corresponding Fe and Cr compounds. The infrared and Raman spectra are almost identical for all compounds. A normal coordinate treatment suggests a close vibrational relationship of the $MN(SiMe_3)_2$ fragment with trisilylamines $X_3Si-N(SiMe_3)_2$. Good agreement of calculated and observed frequencies was achieved with the following MN stretching force constants: AlN 2.09, GaN 1.95, and InN 1.77 $mdyn/\text{Å}$.

ZUSAMMENFASSUNG

Die bisher unbekanntenen Silylamide $Ga[N(SiMe_3)_2]_3$ (II) und $In[N(SiMe_3)_2]_3$ (II) sowie $Al[N(SiMe_3)_2]_3$ (I) wurden aus $LiN(SiMe_3)_2$ und den entsprechenden Chloriden in sehr guter Ausbeute dargestellt. Ihr thermisches Verhalten wurde durch DTA-Untersuchungen geklärt. Alle Verbindungen sind monomer mit trigonaler Umgebung der Zentralatome. (II) ist mit (I) und den entsprechenden Fe- und Cr-Verbindungen isostrukturell. Die Infrarot- und Raman-Spektren sind für alle Verbindungen nahezu identisch; eine Normalkoordinatenanalyse zeigt, dass sich die $MN(SiMe_3)_2$ -Einheit und Trisilylamine $X_3Si-N(SiMe_3)_2$ im Schwingungsverhalten sehr ähnlich sind. Eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Frequenzen wurde mit folgenden MN-Valenzkraftkonstanten erzielt: AlN 2.09, GaN 1.95 und InN 1.77 $mdyn/\text{Å}$.

EINFÜHRUNG

$Al[N(SiMe_3)_2]_3$ (I) wurde bereits 1963 beschrieben²; es zählt somit neben den Alkali-Verbindungen³ zu den am längsten bekannten Metall-disilylamiden. Deren

* Für CVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Zahl wuchs in der Folge schnell⁴, da sie als monomere, flüchtige, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanzen mit ungewöhnlichen Koordinationszahlen der Metallatome, z.B. 2 beim Be⁵, 2 beim Co⁶ und 3 beim Fe⁶, grosses Interesse weckten. (I) bildet hier keine Ausnahme: die ursprünglich² angenommene, ungewöhnliche Koordinationszahl des Al von 3 wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse⁷ bestätigt. Danach besitzt das Gesamtmolekül die Symmetrie D_3 , kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}1c$ und ist mit $Fe[N(SiMe_3)_2]_3$ und $Cr[N(SiMe_3)_2]_3$ isostrukturell⁸.

Die Koordinationszahl (KZ) 3 zählt in der 3. Gruppe zu den Besonderheiten. So lag es nahe, die Darstellung der (I) entsprechenden Ga- und In-Verbindungen [(II) und (III)] zu versuchen, da auch Ga und In gegenüber Stickstoff bisher höhere Koordinationszahlen ausbildeten. Dies trifft auch für Trimethylsiloxy-Verbindungen $M(OSiMe_3)_3$ zu, die über $(MO)_2$ -Vierringe M eine KZ von 4 erreichen lassen⁹. $Al(NMe_2)_3$ bildet vermutlich analoge Struktureinheiten aus¹⁰.

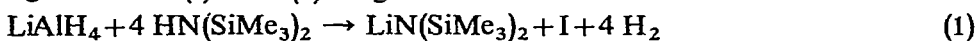
Neben dem präparativen und strukturellen Interesse bieten die Verbindungen (I)–(III) mit [zumindest bei (I)] planaren MN_3^- und $MNSi_2$ -Gruppen besondere schwingungsspektroskopische Probleme, denn einerseits ist über die Schwingungen und Kraftkonstanten planarer MN_3 -Einheiten nichts bekannt, zum anderen sind die Zentralschwingungen über die leichten N-Atome in höchstmöglicher Masse dem Kopplungseinfluss von 3 $N(SiMe_3)_2$ -Gruppen ausgesetzt. Dies brachte es mit sich, dass die Schwingungsspektren erst im Laufe der Normalkoordinatenanalyse entschlüsselt werden konnten.

Schliesslich galt es, eine Ungereimtheit von (I) zu klären: der mit $> 500^\circ$ ² angegebene Schmelzpunkt widersprach aller bisherigen Erfahrung, die ihn bei 50–200° erwarten liess.

Die folgende Arbeit berichtet über unsere präparativen und spektroskopischen Untersuchungen.

DARSTELLUNG

Ursprünglich wurde (I) nach (1) dargestellt²:



Die vollständige Trennung von $LiN(SiMe_3)_2$, (I) und unumgesetztem $LiAlH_4$ bzw. dessen Verunreinigungen ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, so dass uns der folgende Weg praktischer erscheint, zumal er Ausbeuten von weit über 80% erbringt.



M = Al, Ga, In [(I)–(III)]

Die Verbindungen (I)–(III) kristallisieren aus dem vom LiCl befreiten Lösungsmittel aus und können durch Vakuumsublimation gereinigt werden. Sie sind hydrolyseempfindlich; ihre Empfindlichkeit nimmt in der Reihe (I)–(III) deutlich ab.

PHYSIKALISCHE DATEN

Alle Verbindungen lassen sich bei 0.5 mm und 120° Badtemperatur leicht sublimieren. Wegen der bereits erwähnten Diskrepanz haben wir der Bestimmung

der Schmelzpunkte besondere Sorgfalt gewidmet.

Bis zur Schmelzpunktskonstanz durch Umkristallisation und Sublimation gereinigte Proben schmelzen bei den in Tabelle 1 zusammengestellten Temperaturen. Die visuell ermittelten Schmelzpunkte stimmen mit der Lage der breiten Schmelzpeaks in der für alle Verbindungen durchgeführten Differentialthermoanalyse

TABELLE I

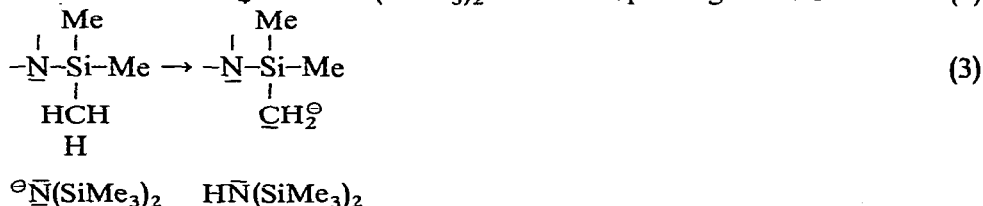
SCHMELZ- UND ZERSETZUNGSTEMPERATUREN DER VERBINDUNGEN (I)–(III)

Verbindung	Schmp. (°C)		Zers. Temp. DTA (°C)
	Visuell	DTA	
(I)	188	188	199
(II)	187	187	195
(III)	168	168	≤168

überein. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus zeigen die Verbindungen unterschiedliches Verhalten. Während (I) und (II) sich erst oberhalb des Schmelzpunktes zersetzen, was sich in der DTA durch einen scharfen Peak zu erkennen gibt, zerfällt (III) bereits beim Schmelzen. (I) und (II) besitzen also einen reversiblen, (III) einen irreversiblen Phasenübergang.

ZERSETZUNG

Nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° kristallisieren (I), (II) und (III) nicht mehr beim Abkühlen, sondern gehen in ein honiggelbes, zähflüssiges Öl über. Im Laufe der Zersetzung werden CH-Bindungen gespalten, denn als flüchtige Reaktionsprodukte treten nur CH₄ und HN(SiMe₃)₂ auf. CH-Spaltungen im Sinne von (3)



scheinen bei Temperature von 200° zu den bevorzugten Reaktionen der Organosilylamide zu zählen. Sie wurden schon früher u.a. bei den Reaktionen von NaN(SiMe₃)₂ mit SiCl₄¹¹ und ClN(SiMe₃)₂¹² beobachtet.

RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Von (II) wurden nicht kalibrierte Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen angefertigt. Aus den systematischen Auslöschungen ergibt sich die mit (I) identische Raumgruppe P $\bar{3}1c$; $a = 16.36$, $c = 8.66$ Å, $Z = 2$. (I) und (II) sind somit isostrukturell. Die Gitterkonstanten betragen für (I) $a = 15.950$ und $c = 8.683$ Å⁷, für die isostrukturelle Fe-Verbindung wurden a und c zu 16.112 und 8.556 Å⁸ bestimmt.

¹H-KMR-SPEKTREN

Alle Verbindungen geben nur ein Protonensignal der 54 äquivalenten Protonen. Seine Lage wurde bei 60 MHz wie folgt ermittelt.

(I) in CCl₄: τ 9.75 ppm² (gegen TMS = 10).

(II) in CCl₄: τ 9.76 ppm (gegen Cyclohexan = 8.57).

(III) in CCl₄: τ 9.79 ppm (gegen Cyclohexan = 8.57).

INFRAROT- UND RAMAN-SPEKTREN

Von den Verbindungen (I)–(III) haben wir an Nujol-Verreibungen IR-Spektren im Bereich von 33–1300 cm⁻¹ aufgenommen sowie Pulver-Raman-Spektren bei Anregung mit Hg 4358 [(I) und (III)], Ar 5145 [(III)] und HeNe 6328 Å [(I)–(III)] angefertigt. Die Vielzahl der aufgenommenen IR- und Raman-Spektren begründet sich in unserer Suche nach weiteren Banden, da die Spektren bemerkenswert bandenarm und gleichzeitig praktisch deckungsgleich sind. Bei der sorgfältigen Analyse der Spektren blieben als reale Frequenzen nur die in Tabelle 2 wiedergegebenen übrig; die Fig. 1 und 2 zeigen die als typische Beispiele reproduzierten IR- und Raman-Spektren von (III).

TABELLE 2

INFRAROT- UND RAMAN-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN(I)–(III)

(I)		(II)		(III)		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
114 –		98 w		79 w		
140 sb				134 m	120 w	
	185 vs		188 vs		188 vs	
				205 w		
				230 w		
248 s	247 s	239 m	240 s	246 w		
					260 (sh)	
295 w		288 m	288 w	285 m		
392 vs		375 vs		360 vs		
	390 s		388 vs		379 vs	
620 m		622 m		620 w		
	644 s		642 s	635 vw	631 vs	
679 s	687 m	678 m	682 m	678 m	680 s	
	710 s		711 m		708 w	
	747 m		740 w		745 w	
760 s	752 m	760 m		755 m	752 m	} ρ _s (CH ₃)
		825 (sh)		795 w	800 w	
842 s		842 vs	840 w	825 (sh)		} ρ _{as} (CH ₃)
				840 vs	840 w	
864 vs		874 vs		866 vs		} δ _s (CH ₃)
906 vs		913 vs		942 vs	(906 vw)	
1255 s		1252 s		1253 vs	1255 w	
1260 (sh)		1260 (sh)		1265 (sh)		

Die Hydrolyseempfindlichkeit von (I) täuscht leicht weitere IR-Banden bei 478 (SiOAl), 935 und 1180 [HN(SiMe₃)₂] sowie 335 und 1060 cm⁻¹ (Me₃SiOSiMe₃)

vor, die jedoch von wechselnder Intensität sind und bei sorgfältiger Präparations-
technik zum Verschwinden gebracht werden können.

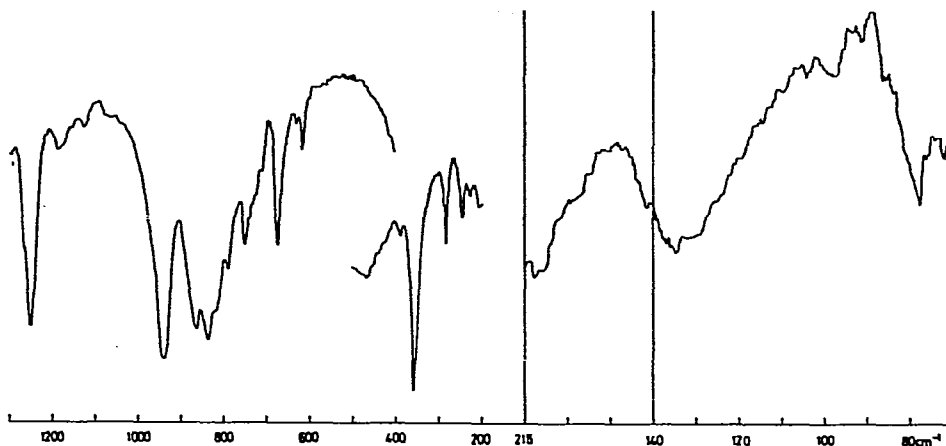


Fig. 1. IR-Spektrum von (III). 70–500 cm^{-1} : Nujol-Verreibung; Polyäthylfenster. 400–1300 cm^{-1} : Nujol-Verreibung; KBr-Fenster.

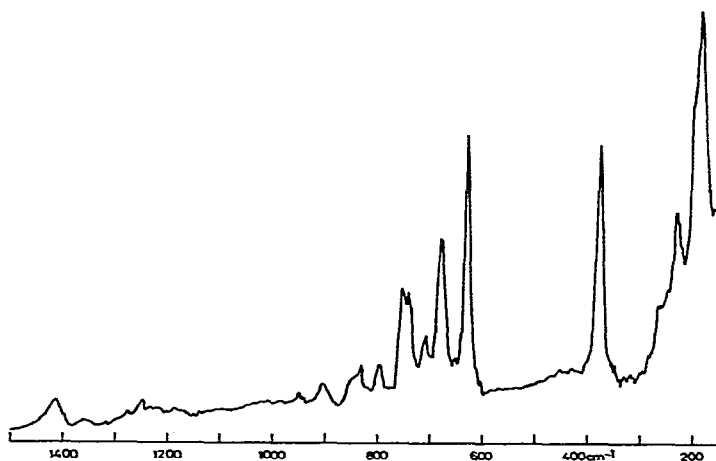


Fig. 2. Raman-Spektrum von (III); HeNe(6328 Å)-Anregung.

Qualitative Interpretation

Die Spektren von Me_3Si -Gruppen sind gut bekannt¹³. Sie sind im Bereich von 1200–880 und 600–300 cm^{-1} leer, so dass dort beobachtete Frequenzen mit Sicherheit auf den Molekülteil zurückgehen, an den sie gebunden sind. Lässt man die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen ausser Betracht, so verteilen sich die 78 Normalschwingungen des $[(\text{C}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{M}$ -Skeletts unter der Symmetrie D_3 auf die in Tabelle 3 aufgeführten Rassen A_1 , A_2 und E . Von diesen sind A_1 und E Raman-, A_2 und E IR-aktiv.

Die unter (A) klassifizierten Valenzschwingungen erwartet man ausserhalb des Bereiches der (B) zugehörigen SiC_3 -Schwingungen, die in allen Spekten mit

erwarteter Intensität auftreten. Von den 5 Raman-Linien (2 A_1 , 3 E) bzw. 4 IR-Banden (1 A_2 , 3 E) fallen auf den ersten Blick nur die IR-Bande bei 906–942 cm^{-1} sowie das IR/Raman-Paar bei 360–390 cm^{-1} ins Auge. Der Gang des 360–390 cm^{-1} -Paares zeigt deutlich, dass es sich hierbei nicht um eine Koinzidenz handelt, sondern um 2 verschiedene Schwingungen. Die IR-Bande kann weder zu ν_{as} (Si_2N) noch $\delta(\text{MN}_3)$ gehören; sie ist folglich eine E -Schwingung.

TABELLE 3

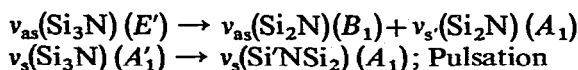
SCHWINGUNGEN VON $\text{M}[\text{N}(\text{SiC}_3)_2]_3$ -MOLEKÜLEN BEI D_3 -SYMMETRIE

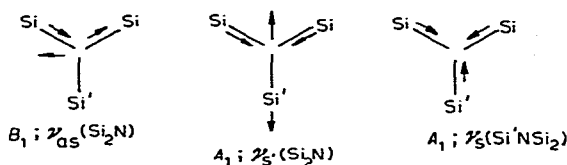
A_1 (Raman)	A_2 (IR)	E (Raman, IR)	Form
		+	$\nu(\text{MN}_3)$
(A)	+	+	$\delta(\text{MN}_3)$
		+	$\nu_s(\text{Si}_2\text{N})$
	+	+	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{N})$
		+	$\delta(\text{Si}_2\text{N})$
	+	+	$\nu_s(\text{SiC}_3)$
(B)	++	++	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
	+	+	$\delta_s(\text{SiC}_3)$
	++	++	$\delta_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
	++	++	$\rho(\text{SiC}_3)$
(C)		+	$\tau(\text{NSi}_2)$
	+	+	$\gamma(\text{NSi}_2)$
	+	+	$\rho(\text{NSi}_2)$
	+	++	$\tau(\text{SiC}_3)$
Zahl 13	13	26	

Bei 906–942 cm^{-1} fallen offensichtlich beide $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{N})$ zusammen; dieses Verhalten ist plausibel, da die Vektoren dieser Schwingung auf der MN-Bindung senkrecht stehen und sie somit nur wenig beeinflussbar sind.

Für $\nu_s(\text{Si}_2\text{N})$ und $\nu(\text{MN}_3)$ (2 A_1 , 2 E) kommen mit Sicherheit die beiden Frequenzen knapp unterhalb 400 cm^{-1} mit in Frage, die bei steigender M-Masse nur einen geringen Gang zeigen. Für dieses Verhalten gibt es 2 Interpretationsmöglichkeiten. Betrachtet man die Schwingungen nahe 400 cm^{-1} als reine MN_3 -Valenzschwingungen, so folgen aus ihrer Lage und deren Konstanz gleichbleibende, kleine MN-Kraftkonstanten. Die zugehörigen symmetrischen NSi_2 -Schwingungen könnten dann wie im $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ nahe 600 cm^{-1} liegen und einer oder zwei der dort gefundenen Frequenzen zugehören.

Eine andere, plausible und von uns favorisierte Interpretation geht davon aus, dass sich jede $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit wie ein gestörtes $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ verhält, dessen Schwingungen bei 435 (A'_1 bei D_{3h}) und 916 cm^{-1} (E')¹⁴ durch Lokalsymmetrierniedrigung ($D_{3h} \rightarrow C_{2v}$) wie bei $\text{X}_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Verbindungen aufspalten:





In den beiden aus E' hervorgegangenen Schwingungen besitzt das N-Atom die grössten Amplituden; $\nu_s(\text{Si}_2\text{N})$ und $\nu_{as}(\text{Si}_2\text{N})$ wurden im $\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$ dementsprechend auch bei 863 und 989 cm^{-1} gefunden¹⁵. $\nu_s\text{Si}'\text{NSi}_2$ (A_1) sollte ähnlich wie im $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ nahe 400 cm^{-1} liegen.

Überträgt man diese Überlegungen auf die Verbindungen (I)–(III), so sollten hier die beiden A_1 -Schwingungen [entsprechend $\nu_s(\text{Si}_2\text{N})$ und $\nu(\text{MN})$] etwas niedriger als bei den unsymmetrischen Trisilylaminen, also etwa bei 800 und 400 cm^{-1} , liegen. Mit zunehmender M-Masse sollten beide Schwingungen absinken. Da sie jedoch sowohl MN- als auch SiN-Valenzcharakter in grössenordnungsmässig gleichen Anteilen besitzen, sollte ihre Verschiebung relativ klein und auf 2 Schwingungen verteilt sein.

Analysiert man die Spektren unter diesen Aspekten, so lassen sich bei 800 (III) bzw. 825 cm^{-1} (II) die gesuchten Schwingungen $\nu_s(\text{Si}_2\text{N})$ erkennen; in (I) scheinen sie von den intensiven $\rho_{as}(\text{CH}_3)$ -Schwingungen verdeckt zu sein. Die bei 864 – 874 cm^{-1} gefundenen IR-Banden gehen vermutlich auf $\rho_{as}(\text{CH}_3)$ zurück, denn auch im $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ treten mehrere starke IR-Banden zwischen 830 und 888 cm^{-1} auf¹⁶.

Insgesamt lassen sich auf Grund dieser Überlegungen die Valenzschwingungen des $\text{M}(\text{NSi}_2)_3$ -Skeletts wie folgt festlegen:

Verbindung			Zuordnung
(I)	(II)	(III)	
390	388	379	$\nu[\text{M}(\text{NSi}_2)_3]A_1$
392	375	360	$\nu[\text{M}(\text{NSi}_2)_3]E$
840	825	800	$\nu_s[(\text{M})\text{NSi}_2]A_1, E$
906	913	942	$\nu_{as}[(\text{M})\text{NSi}_2]A_2, E$

Vorsichtige Rückschlüsse auf den SiN-Bindungsgrad aus $\nu_{as}(\text{NSi}_2)$ deuten auf ein Ansteigen von (I) nach (III).

NORMALKOORDINATENANALYSE

Zur Erhärtung der im vorausgehenden Kapitel beschriebenen Überlegungen sowie im Hinblick auf mögliche Aussagen über MN- und SiN-Kraftkonstanten haben wir eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt. Die im Laufe der Rechnungen gewonnenen Ergebnisse trugen massgeblich zur Erkennung des bereits beschriebenen Schwingungsverhaltens bei.

Wir haben nur die in Tabelle 3 unter (A) und (B) aufgeführten Schwingungen

berücksichtigt. Bei Entartungen sind wir so vorgegangen, dass stets nur eine Komponente [Symmetriekoordinate der Form $1/\sqrt{6}(2\Delta r, \alpha^1 - \Delta r, \alpha^2 - \Delta r, \alpha^3)$] berücksichtigt wurde, deren Lokalsymmetrieverhalten auf das übergeordnete Schwingungen abgestimmt war. Hierdurch wurden die Koordinaten des $N(\text{SiMe}_3)_2$ -Teiles jeweils mit denen des $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (s. Ref. 17) in Übereinstimmung gebracht. Die Auswahl der Schwingungen und ihre Indizierung gehen aus Tabelle 4 hervor.

TABELLE 4

INDIZIERUNG DER IN DER NORMALKOORDINATENANALYSE BERÜCKSICHTIGTEN SCHWINGUNGEN

Schwingung	A_1	A_2	E
$\nu(\text{MN}_3)$	1	-	16
$\delta(\text{MN}_3)$	-	9	17
$\nu_s(\text{Si}_2\text{N})$	2	-	18
$\nu_{as}(\text{Si}_2\text{N})$	-	10	19
$\delta(\text{Si}_2\text{N})$	3	-	20
$\nu_s(\text{SiC}_3)$	4	11	21
$\nu_{as}(\text{SiC}_3)$	5	12	22
$\delta_s(\text{SiC}_3)$	6	13	23
$\delta_{as}(\text{SiC}_3)$	7	14	24
$\rho(\text{SiC}_3)$	8	15	25

TABELLE 5

VON NULL VERSCHIEDENE, NICHT ABSTANDSNORMIERTE SYMMETRIEKRAFTKONSTANTEN F_{ij} IN A_1 UND E^a
 F_r in mdyn/Å, F_{rx} in mdyn, F_x in mdyn·Å.

ij	Verbindung		
	(I)	(II)	(III)
11	2.48	2.24	1.94
22	4.02	3.96	3.80
1010	3.05	3.10	3.30
1616	1.9	1.8	1.69
1617	-0.15	-0.05	-0.05
1618	-0.3	-0.1	-0.1
1818	3.4	3.98	3.92
1919	3.32	3.38	3.62

^a Folgende Kraftkonstanten sind für (I)-(III) gleich: F_{12} 0.15, $F_{13} = F_{1620}$ -0.1, F_{18} -0.2, $F_{23} = F_{1820}$ 0.22, $F_{24} = F_{1821}$ 0.25, $F_{26} = F_{1823}$ -0.2, F_{33} 0.73, F_{38} -0.06, F_{44} 3.05, $F_{46} = F_{2123}$ 0.12, F_{55} 2.58, $F_{57} = F_{2224} = -F_{38} = -F_{2225}$ -0.12, F_{66} 0.57, F_{77} 0.47, $F_{78} = F_{2425}$ -0.10, $F_{88} = F_{2525}$ -0.5, F_{1625} -0.1, F_{1717} 0.4, F_{1825} -0.1, F_{2020} 0.6, F_{2121} 2.9, F_{2222} 2.35, F_{2323} 0.52, F_{2424} 0.5.

Es wurde nach der Wilsonschen FG-Matrix-Methode vorgegangen; die erforderlichen G-Matrizen wurden mit Hilfe eines Rechenprogramms¹⁸ aufgestellt. Für (I) wurde die röntgenographisch ermittelt Geometrie⁷ übernommen und, abgesehen von $d(\text{MN})$, auf (II) und (III) übertragen. Lediglich die um 120° geringfügig streuenden NAIN , AINSi und SiNSi -Winkel wurden einheitlich zu 120° festgelegt und am Si eine tetraedrische Umgebung vorgegeben (CH_3 -Masse = 15).

$d(\text{SiN})$, 1.75; $d(\text{SiC})$, 1.90 Å.

$d(\text{MN})$: (I), 1.78; (II), 1.86; (III), 2.04 Å.

Die Verdrillung der MN_3 -Ebene gegen die MNSi_2 -Ebenen wurde in allen Fällen zu 50° angenommen.

Zur Lösung der Säkulargleichung wurde für die $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Teile der Moleküle das Kraftfeld des $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ vorgegeben¹⁷, in A_1 und E wurden für $\nu(\text{MN})$ plausible Werte zwischen 1.5 und 3 mdyn/Å angenommen. Auf Grund der in (I)–(III), verglichen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$, niedrigeren Frequenzen kann man davon ausgehen, dass $f(\text{MN})$ kleiner als 3 mdyn/Å ist. Hierfür spricht auch der Abstand $d(\text{AIN})$ 1.78 Å. Frühere Rechnungen^{14,17} hatten gezeigt, dass $|f(\text{SiN}/\text{Si'N})|$ stets klein ist (≤ 0.2 mdyn/Å). Es ist deshalb damit zu rechnen, dass auch F_{12} und $F_{1618} [= \sqrt{2f(\text{SiN}/\text{MN})}]$ keine allzu grossen Beträge annehmen. Mit dieser Einschränkung wurden die Rechnungen nach dem Prinzip sinnvoller Potentialenergieverteilung (PEV)¹⁹ durch Verfeinerung an die beobachteten Frequenzen angepasst. Auf Grund der Grösse der Moleküle schien es uns angebracht, möglichst viele der prinzipiell unbekannt

TABELLE 6

BERECHNETE UND BEOBACHTETE FREQUENZEN SOWIE IHRE POTENTIALENERGIEVERTEILUNG

Rasse	Frequenzen (cm^{-1})						Potentialenergieverteilung ^a
	(I)		(II)		(III)		
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
A_1	396	390	390	388	380	379	32(1), 25(6), 14(4), 14(3), 10(2)
	839	(840)	825	(825)	802	800	66(2), ~20(1)
	67		66		66		64(3), 16(8)
	643	644	638	642	630	631	74(4), 16(1)
	711	710	711	711	711	708	97(5)
	145		144		141	120?	43(6), 20(8), 18(2), 17(1)
	244	247	243	240	242	232?	62(7)
	160		160		160		50(8), 34(7), 24(6)
A_2	907	906	913	913	943	942	87(10)
E	400	392	375	375	361	366	50–30(16), 48–27(18), 16–30(23)
	244	248					73(17), 20(24)
			187	188?			58(17), 21(23)
					166		81(17)
	840	(840)	820	825	805	800	45–67(18), 42–24(16)
	906	906	913	913	943	942	98(19)
	99		94	98	91	79?	70(20), ~28(25)
	617	620	612	622	610	620	93(21)
	678	679	678	678	677	680	97(22)
	215						37(23), 36(24), 16(17)
			212				36(17), 29(23), 25(24)
					191	205?	36(23), 15(24), 15(17)
	174	185	175	188?	175	185	40(25), 19(20), 15(24)
	302	295					25(25), 19(20), 15(24)
		272	288			37(24), 18(25), 14(16)	
				260	260/285	49(24), 13(16), 12(25)	

^a $V_k = F_{\text{dia}} \cdot L_{ik}^2 \cdot 100 / \sum_{ij} (F_{ij} \cdot L_{ik} \cdot L_{jk})$; F_{dia} zugehörige Koordinaten entsprechend Tabelle 4 in Klammern; nur Anteile über 10% aufgeführt.

Nebendiagonalglieder null zu setzen und gleichbedeutende Glieder in verschiedenen Rassen gleichzusetzen.

Tabelle 5 gibt die von null verschiedenen, nicht abstandsnormierten Symmetriekraftkonstanten für die Rassen A_1 und E mit der Indizierung nach Tabelle 4 wieder; Tabelle 6 stellt gemessene und berechnete Frequenzen und die bei (I)–(III) meist konstante PEV zusammen.

Die Frequenzen wurden nur bis zu sinnvollen Annäherungen angepasst, da in der Reihe (I)–(III) auf möglichst einheitliche Kraftfelder Wert gelegt wurde, eine viel zu kleine Zahl von Deformationsfrequenzen vorliegt und alle Frequenzen mit Fehlern bis zu $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ behaftet sein können. Trotz dieser Einschränkungen lassen sich die Messwerte gut reproduzieren; nicht beobachtete Frequenzen errechnen sich zu vergleichsweise vernünftigen Werten.

Während die Zuverlässigkeit der SiN-Valenzkraftkonstanten gut ist und kaum schlechter als $\pm 10\%$ sein dürfte, lassen sich die MN-Kraftkonstanten aus den Spektren nicht mit gleicher Verlässlichkeit herleiten. Die Frequenzen um 400 cm^{-1} , die noch am ehesten die MN-Bindungen repräsentieren, sind, wie Tabelle 6 zeigt, starken Kopplungseinflüssen ausgesetzt. Sie sprechen folglich auf geringfügige Änderungen der Kopplungsglieder ebenso an wie auf unterschiedliche MN-Valenzkraftkonstanten; eine drastische Änderung von $f(\text{MN})$ um 30% lässt sich durch mässige Änderungen von Nebendiagonalgliedern sowie von $f(\text{SiN})$ kompensieren. Wenngleich die Verbindungen (I)–(III) somit zur Bestimmung von MN-Valenzkraftkonstanten ungeeignet sind, so halten wir dennoch unsere in Tabelle 7 wiedergegebenen Kraftkonstanten für sinnvoll. Die Dürftigkeit des Vergleichsmaterials²⁰ – $f(\text{AlN})$ 1.9–2.5 mdyn/Å – verbietet im Moment eine weitere Diskussion der MN-Kraftkonstanten. Von $f(\text{SiN})$ kann gesagt werden, dass es den Erwartungswerten – 3.8 mdyn/Å im

TABELLE 7

INNERE VALENZKRAFT- UND WECHSELWIRKUNGSKONSTANTEN IN MDYN/Å

	(I)	(II)	(III)
$f(\text{MN})$	2.09	1.95	1.77
$f'(\text{MN})$	0.19	0.15	0.08
$f(\text{SiN})$	3.45	3.61	3.66
$f'(\text{SiN})$	0.26	0.37	0.20
$f'(\text{SiN/MN}) (A_1)$	0.10	0.10	0.10
$f'(\text{SiN/MN}) (E)$	–0.20	–0.07	–0.07
$f(\text{SiC})$	2.64	2.64	2.64
$f'(\text{SiC})$	0.17	0.17	0.17
<i>Kopplungsstufenverfahren</i>			
$f(\text{MN})$	1.60	1.91	1.96
$f'(\text{MN})$	0.60	0.43	0.34
$f(\text{SiN})$	4.48	4.43	4.39
$f'(\text{SiN})$	1.14	1.03	0.74
$f'(\text{SiN/MN}) (A_1)$	0.73	0.73	0.70
$f'(\text{SiN/MN}) (E)$	0.16	0.29	0.34
$f(\text{SiC})$	2.72	2.73	2.71
$f'(\text{SiC})$	0.28	0.27	0.24

$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁷ — entspricht und auf der Linie der (wesentlich weniger aufwendig berechneten) Werte bei Disilylamiden der Elemente Zn, Cd, Hg²¹ und Be⁵ liegt.

Tabelle 7 beinhaltet weiterhin Kraftkonstanten, die mit den gleichen gemessenen Frequenzen nach dem Kopplungsstufenverfahren^{22,23} berechnet sind. Da es eine der Eigenschaften dieses Rechenverfahrens ist, Schwingungsmischungen durch Einführung grosser Kopplungsglieder abzubauen, d.h. charakteristische Schwingungen zu erzeugen, ist einzusehen, dass dieses Rechenverfahren gerade im vorliegenden Fall zur Berechnung von $f(\text{MN})$ und $f(\text{SiN})$ ungeeignet ist. Die aufgeführten Werte sollen deshalb auch nicht weiter diskutiert werden, da sie für sich selbst sprechen.

EXPERIMENTELLES

Substanzen

Aluminium-hexakis(trimethylsilyl)triamid (I). 13.35 g (0.1 Mol) AlCl_3 , in 600 ml Petroläther suspendiert, werden bei 0° mit einer Lösung von 50.1 g (0.3 Mol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ³ in 300 ml Petroläther versetzt. Unter Erwärmen scheidet sich schon nach kurzer Zeit LiCl ab. Anschliessend wird langsam auf Raum-Temperatur erwärmt, 24 Std. gerührt, LiCl abfiltriert, eingengt und im Eisschrank kristallisiert.

Einzelheiten der analogen Darstellung von (II) und (III) (jeweils gleiche Ansätze) sowie die Analysen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

TABELLE 8

EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN UND ANALYSEN

Verbindung	Reaktions temp. (°C)	Ausbeute		Analysen, gef. (ber.) (%)					Mol.-Gew. ^b gef. (ber.)
		LiCl^a (g)	Produkt g (%)	C	H	N	Si	M	
(I)	0	12.1	41.2(81)	42.75 (42.54)	10.28 (10.71)	8.05 (8.27)	33.95 (33.17)	5.22 (5.31)	494 (508.17)
(II)	60	11.8	46.2(84)	39.61 (39.24)	9.40 (9.88)	7.31 (7.63)	29.61 (30.59)	11.42 (12.66)	531 (550.91)
(III)	60	14.3 ^c	49.8(84)	36.89 (36.27)	8.89 (9.13)	7.47 (7.05)	27.98 (28.28)	18.31 (19.26)	587 (596.01)

^a Ber. 12.7 g LiCl . ^b Kryoskopisch in Benzol. ^c Enthält vermutlich noch nicht umgesetztes InCl_3 .

Spektren

IR. Beckman IR 11 und IR 12; Nujol-Verreibungen geeigneter Schichtdicke zwischen Polyäthylen- und KBr-Platten; Genauigkeit $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

Raman. Festkörperspektren; Cary 81, Anregung Hg 4358 Å; Spex Ramalog, Anregung HeNe 6238 Å; DORA des Instituts für Spektrochemie Dortmund, Anregung Ar 5145 Å; Wellenzahlgenauigkeit $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-KMR. Varian HA 60, Lösungen in CCl_4 , innerer Standard Cyclohexan.

DTA. Netzsch Tieftemperatur-DTA 404 T.

DANK

Wir danken den Herren Dr. F. Höfler, Graz, und Dr. B. Schrader, Dortmund, für die Aufnahme einiger Raman-Spektren, Herrn Dipl. Chem. R. Attig, Braun-

schweig, für die röntgenographischen Untersuchungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Sachmitteln. Diese Arbeit wurde mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

LITERATUR

- 1 U. WANNAGAT, H. MORETTO UND P. SCHMIDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 J. PUMP, E. G. ROCHOW UND U. WANNAGAT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 374.
- 3 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRÜM, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 4 U. WANNAGAT, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 329.
- 5 H. BÜRGER, C. FORKER UND J. GOUBEAU, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 597.
- 6 H. BÜRGER UND U. WANNAGAT, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 1007.
- 7 G. M. SHELDRIK UND W. S. SHELDRIK, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2279.
- 8 D. C. BRADLEY, M. B. HURSTHOUSE UND P. F. RODESILER, *Chem. Commun.*, (1969) 14.
- 9 H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 206.
- 10 J. K. RUFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2835; siehe auch N. R. FETTER UND B. BARTOCHA, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 342.
- 11 U. WANNAGAT, J. HERZIG UND H. BÜRGER, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 373.
- 12 N. WIBERG, F. RASCHIG UND K. H. SCHMID, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 29.
- 13 H. BÜRGER, *Organometal. Chem. Rev.*, A3 (1968) 425.
- 14 H. BÜRGER, U. GOETZE UND W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 671.
- 15 U. WANNAGAT, K. BEHME UND H. BÜRGER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2029.
- 16 H. KRIEGSMANN, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 1088.
- 17 H. BÜRGER, K. BURCZYK, F. HÖFLER UND W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta*, 25A (1969) 1891.
- 18 P. PULAY, G. BOROSSAY UND F. TÖRÖK, *J. Mol. Struct.*, 2 (1968) 336.
- 19 H. J. BECHER, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 10 (1968) 156.
- 20 J. GOUBEAU, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 565.
- 21 H. BÜRGER, W. SAWODNY UND U. WANNAGAT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 113.
- 22 W. SAWODNY, A. FADINI UND K. BALLEIN, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 995.
- 23 H. J. BECHER UND R. MATTES, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 2449.

J. Organometal. Chem., 33 (1971) 1–12