

DARSTELLUNG UND SCHWINGKUNGSSPEKTREN VON SILYLAMIDEN DER ELEMENTE ZINK, CADMIUM UND QUECKSILBER*

HANS BÜRGER, WOLFGANG SAWODNY UND ULRICH WANNAGAT

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Graz (Österreich) und
Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Stuttgart (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Juli 1964)

Amide, die über die kovalenten Element-Stickstoff-Bindungen hinaus keine semi-polaren Bindungen mehr eingehen, sind nur von wenigen Elementen bekannt. Während Metallamide selbst meist salzartig oder solvatisiert vorliegen, tragen die Metall-disilylamide in der Regel einen ausgesprochen kovalenten Charakter. Von wenigen Ausnahmen (z.B. Alkalimetalle) abgesehen sind alle bisher dargestellten Element-disilylamide $\text{El-N}(\text{SiR}_3)_2$ monomere, leicht flüchtige Verbindungen, die keine Lewis-Basen mehr addieren und so im Gegensatz zu den Amidien selbst kein Bestreben zeigen, die Koordinationszahl des El-Atoms zu erhöhen.

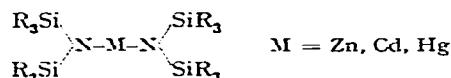
Diese Element-disilylamide lassen sich relativ einfach aus Alkali-disilylamiden² und Elementhalogeniden oder auch Chalkogeniden nach



X = Halogen, M = Alkalimetall

darstellen. Hierbei scheinen der Wahl von El keine Grenzen gesetzt zu sein: In den letzten 3 Jahren wurden Disilylamide von nahezu 40 Elementen aus Haupt- und Nebengruppen dargestellt.

Die Disilylamide der Übergangsmetalle sind besonders wertvolle Modellsubstanzen zur Untersuchung kovalenter Element-Stickstoff-Bindungen. Zur Vereinfachung von KMR- und Schwingungsspektren sowie zu Vergleichszwecken wählten wir bei unseren bisherigen Untersuchungen als Disilylaminogruppe stets die $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ -Gruppe (R im folgenden CH_3). Nachdem uns die Darstellung von Disilylamiden der Elemente Ti^3 , V^4 , Cr^5 , Mn^5 , Fe^6 , Co^6 , Ni^5 und Cu^5 gelungen war, beschäftigten wir uns mit der Darstellung entsprechender Verbindungen der 2. Nebengruppe:

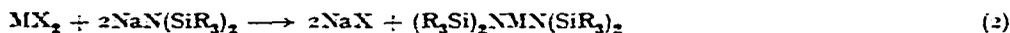


Wir hofften, wegen der *sp*-hybridisierten M-Atome besonders symmetrische Moleküle zu erhalten, die zu spektroskopischen Untersuchungen der Si-N- und M-N-Bindungen geeignet waren. Über unsere Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

* 46. Mitteilung über Si-N-Verbindungen; für 45. Mitt. siehe Ref. 1a. Gleichzeitig 8. Mitteilung über silylsubstituierte Metallamide; für 7. Mitt. siehe Ref. 1b.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Stöchiometrische Mengen $ZnCl_2$ (CdI_2 , $HgBr_2$) und $NaN(SiR_3)_2$ reagieren in Äther bei 20–35° in exothermer Reaktion nach



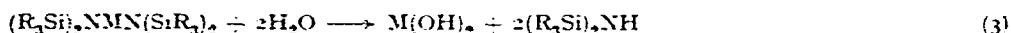
Nach Abfiltrieren des NaX und Einengen lassen sich die farblosen, wenig viskosen Silylamido-Verbindungen (s. Tabelle 1) durch fraktionierte Destillation in Ausbeuten von 75–97% isolieren.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON SILYLAMIDO-VERBINDUNGEN DER ELEMENTE ZINK, CADMIUM UND QUECKSILBER

Lfd. Nr.	Formel ($R = CH_3$)	Schmp.	Sdp./mm	n_D^{20}	d_4^{20}
(I)	$(R_3Si)_2NZnN(SiR_3)_2$	12,5°	82°/0,5	1,4506	0,952
(II)	$(R_3Si)_2NCdN(SiR_3)_2$	8°	93°/0,5	1,4600	1,062
(III)	$(R_3Si)_2NHgN(SiR_3)_2$	11°	78°/0,15	1,4717	1,288

Ebenso wie die physikalischen entsprechen auch die chemischen Eigenschaften von (I), (II) und (III) weitgehend einander. Ohne graduelle Unterschiede zu zeigen sind alle Verbindungen äusserst hydrolyseempfindlich. Durch Wasser werden sie nach



unter Trübung (Zn) bzw. Gelbfärbung (Cd, Hg, HgO -Bildung) zersetzt.

Mit Äther, Benzol, Benzin und CCl_4 sind sie in jedem Verhältnis mischbar und mit trockenem Pyridin und Tetrahydrofuran bilden sie keine Addukte.

 1H -KMR-SPEKTREN

Alle Verbindungen geben nur ein Protonensignal, das von den 1H - ^{29}Si - bzw. 1H - ^{13}C -Satelliten begleitet ist.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG UND KOPPLUNGSKONSTANTEN IM PROTONENRESONANZSPEKTRUM

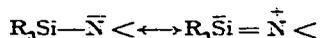
Lfd. Nr.	Chem. Verschiebung δ [Hz] bei 60 MHz	$J(^1H-^{29}Si)$ [Hz]	$J(^1H-^{13}C)$ [Hz]
(I)	-2*	7	116
(II)	-3	6,5	117
(III)	-6	6	118

* — bedeutet Niedrigfeld gegen TMS.

Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten zeigen einen geringen, aber einheitlichen Gang in der Reihenfolge (I)–(II)–(III). Hierbei lässt sich die Änderung der chemischen Verschiebung und der 1H - ^{13}C -Kopplungskonstanten auf die zunehmende Elektronegativität von M in der Reihenfolge (I)–(II)–(III) zurückführen;

die (experimentell schwieriger zu bestimmende) ^1H - ^{29}Si -Kopplungskonstante zeigt einen unerwartet gegenläufigen Gang.

Die praktisch konstante Lage des Protonensignals deutet auf eine hohe Abschirmung der Methylgruppen, wie sie in Silylaminen durch Ausbildung von $\text{SiN}-p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungsanteilen



durchweg beobachtet wird. Unsere Berechnungen der SiN -Kräftekonstanten (s.u.) unterstützen diesen Befund, lassen jedoch eine Interpretation der Änderung von Protonensignal und Kopplungskonstanten im Sinne abnehmender $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Anteile zumindest unsicher erscheinen⁷.

TABELLE 3
IR- UND RAMAN-SPEKTREN

(I)		(II)		(III)		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
2955 st	2955 sst	2954 st	2952 sst	2953 st	2960 sst	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2900 s	2897 sstp	2898 s	2895 sstp	2897 s	2895 sstp	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1432 s		1426 s		1432 s		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
	1402 s		1405 s		1405 s	
1268 sSch	1264 sp	1267 sSch	1260 sp	1267 sSch	1260 sp	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1257 sst	1252 s	1255 sst	1250 s	1257 sst	1250 s	
985 sst		997 sst		979 sst		$\nu_{as}(\text{NSi}_2)$
887 sst		866 sst		865 sst		
	856 s		885 ss		890 ss	
835 sst	832 s	832 sst	840 s	836 sst	845 s	$\rho(\text{CH}_2)$
	800 ssp		788 sp		790 sp	
750 m	750 s	750 m	748 s	748 m	745 s	
		714 ss		716 ss		
674 st	682 m	673 st	675 m	673 st	678 m	$\nu(\text{SiC}_3)$
612 m		616 m		614 m		$\nu(\text{SiC}_3)$
	634 stp		623 stp		629 stp	$\nu_s(\text{NSi}_2)$
436 s		410 s		406 s		$\nu_{as}(\text{MN}_2)$
	400 stp		385 stp		390 stp	$\nu_s(\text{MN}_2)$
361 m		354 m		354 m		
352 m		346 m		346 m		
287 s		284 s		287 s		$\rho(\text{SiC}_3)$
275 s		260 s		260 s		$\delta_{as}(\text{SiC}_3)$
261 s	250 m	251 s	245 m	251 s	250 m	$\delta_s(\text{SiC}_3)$
	187 st		180 st		188 st	$\delta(\text{NSi}_2)$
	145 m					
	90 m		80 m		95 m	$\rho(\text{NSi}_2)$

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, p = polarisiert.

IR- UND RAMAN-SPEKTREN

Von den Verbindungen (I), (II) und (III) haben wir im NaCl- und CsBr-Bereich IR-Spektren registriert sowie Raman-Spektren aufgenommen, die nach mehrfacher Destillation der Substanzen untergrundfrei waren. Die beobachteten Absorptionen bzw. Streulinien sind einschliesslich der geschätzten Intensitäten sowie der beobachteten Polarisationszustände in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Verwandtschaft der Verbindungen äussert sich in einer weitgehenden Übereinstimmung der Spektren und erleichtert dadurch deren Interpretation.

Bei der Zuordnung sind die lagekonstanten Schwingungen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe zumindest im Bereich oberhalb 600 cm^{-1} mit Hilfe von Vergleichsspektren^{8,9} leicht auszusondern. Die Zuordnung der $\text{Si}_2\text{N-M-NSi}_2$ -Gerüstschwingungen ist für die NSi_2 -Gruppe leicht zu treffen.

Der Erwartungsbereich für $\nu_{as}(\text{SiNSi})$ liegt bei $900\text{--}1000$, für $\nu_s(\text{SiNSi})$ bei ca. 600 und für $\delta(\text{NSi}_2)$ bei ca. 180 cm^{-1} (Ref. 8). Die starke polarisierte Ramanlinie bei 630 cm^{-1} fällt zwar in den Bereich der SiC -Valenzschwingungen, jedoch stellten wir durch Vergleichsmessungen am $\text{R}_2\text{SiNHHSiR}_3$ und $(\text{R}_2\text{Si})_3\text{N}$ fest, dass die bei 675 bzw. 660 cm^{-1} gefundenen Ramanlinien der $\nu(\text{SiC}_2)$ wesentlich schwächer und depolarisiert sind.

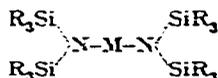
Unsere für die >N-M-N< -Gruppierung gegebene Zuordnung stützt sich auf die lagekonstante Raman-Linie bei ca. 400 cm^{-1} , die sowohl nahe der $\nu_s(\text{MC}_2)$ der Metall-dimethyle ($465\text{--}515\text{ cm}^{-1}$)¹⁰ als auch der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen ($400\text{--}570\text{ cm}^{-1}$)¹¹ gefunden wird und wegen ihrer Intensität, der für ein lineares NMN-Gerüst erwarteten Polarisation und Befolgung des Alternativverbotes mit grosser Sicherheit als $\nu_s(\text{MN}_2)$ anzusprechen ist. Für die $\nu_{as}(\text{MeN}_2)$, die ja eine deutliche Abhängigkeit von der M Masse zeigen sollte, und die höher als die ν_s erwartet wird, finden wir nur die schwachen IR-Absorptionen bei $436/410/406\text{ cm}^{-1}$.

Die beobachteten Spektren lassen sich wegen des Alternativverbotes mit einem D_{2h} -Modell (totalplanar) oder D_{2d} -Modell (die NSi_2 -Ebenen stehen senkrecht aufeinander) gut in Einklang bringen. sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffes¹² und Linearität der NMN-Bindung¹⁰ entsprechen der Erwartung. Eine Verdopplung der NSi_2 -Gerüstschwingungen sowie der SiC_3 -Schwingungen liess sich über die NMN-Brücke hinweg nicht beobachten.

Die Spektren sind lediglich im Bereich der Gerüst-Deformationsschwingungen wenig zufriedenstellend, da einerseits kein zuverlässiges Vergleichsmaterial verfügbar ist, andererseits diese Schwingungen unterhalb 300 cm^{-1} erwartet werden und unterhalb des CsBr-Bereiches liegen.

BERECHNUNG DER KRAFTKONSTANTEN

Die Säkulargleichungen zur Berechnung der Kraftkonstanten wurden nach der Wilsonschen FG-Matrixmethode¹³ aufgestellt und mit Hilfe einer elektronischen Digitalrechenanlage des Typs Standard-Electric ER 56 nach einem neuen Verfahren gelöst¹⁴. Da wegen der zu geringen Speicherkapazität der Rechenanlage nur Säkulargleichungen bis zum Grad $n = 6$ gelöst werden können, ist eine Gesamtberechnung des Gerüsts



selbst unter Annahme der Methylgruppe als Massenpunkt für die Symmetrien D_{2h} und D_{2d} nicht möglich, weil teilweise pro Rasse mehr als 6 Normalschwingungen auftreten. Betrachtet man die gesamte SiR_3 -Gruppe als Massenpunkt, so lassen sich diese Zahlen reduzieren. Kriegsmann^{8,15} benutzte bei der Berechnung von überschlagsmässigen Kraftkonstanten von Trimethylsilyl-Verbindungen eine scheinbare Masse $42.3[m(\text{Si}) + m(\text{CH}_3)]$.

Um diesen Wert zu überprüfen und gegebenenfalls neu festzulegen, wurde das $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ unter Annahme von CH_3 und NH als Massenpunkt berechnet. Am Si wurden Tetraederwinkel angenommen, der SiNSi-Winkel wurde einmal mit 130° und einmal mit 140° eingesetzt, da keine genauen Daten bekannt sind; als Abstände wurden die Werte $r(\text{SiN}) = 1.72 \text{ \AA}$ (Ref. 12) und $r(\text{SiC}) 1.90 \text{ \AA}$ (Ref. 16) verwendet. Mit den Schwingungsfrequenzen A_1 [$\nu_s(\text{SiN}) 568$, $\nu_s(\text{SiC}) 671$, $\nu_{as}(\text{SiC}) 690$, $\delta(\text{NSi}_2) 177$, $\delta_s(\text{SiC}_3) 346$, $\delta_{as}(\text{SiC}_3) 355$, $\rho(\text{SiC}_3) 245$] und B_1 [$\nu_{as}(\text{SiN}) 934$, $\nu_s(\text{SiC}) 621$, $\nu_{as}(\text{SiC}) 690$, $\delta_s(\text{SiC}_3) 346$, $\delta_{as}(\text{SiC}_3) 355$, $\rho(\text{SiC}_3) 245 \text{ cm}^{-1}$ (Ref. 8 und 17)] erhalten wir die in Tabelle 4 zusammengefassten Ergebnisse.

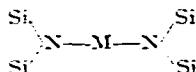
TABELLE 4

KRAFTKONSTANTEN DES HEXAMETHYLDISILAZANS (in mdyn/\AA)

	130°	140° *
$f(\text{SiN})$	2.812	3.356
$f'(\text{SiN})$	-0.262	0.159
$d(\text{NSi}_2)$	0.444	0.414
$f(\text{SiC})$	2.564	2.565
$f'(\text{SiC})$	0.244	0.248

* Anmerkung bei der Korrektur. Bei 150° steigt $f(\text{SiN})$ nur auf 3.576, $f'(\text{SiN})$ hingegen auf 0.490.

Das Ergebnis zeigt, dass der Winkel eher bei 140° liegen dürfte, da bei 130° die SiN-Kraftkonstante zu klein erhalten wird und sich ausserdem noch eine negative Wechselwirkungskonstante ergibt, während bei einer Annahme von 140° die Kraftkonstante fast genau dem nach der Siebertschen Formel¹⁸ berechneten Einfachbindungswert (3.27 mdyn/\AA) entspricht und die Kopplungskonstante positiv wird. Setzt man nun die erhaltenen Kraftkonstanten in die Formeln für das symmetrische gewinkelte Dreimassenmodell¹⁹ X-NH-X ein, so erhält man für $m(\text{X})$ 28, d.h. es muss für die scheinbare Masse der SiR_3 -Gruppe die Masse des Si alleine eingesetzt werden. Mit dieser Annahme und den Werten $r(\text{ZnN}) = 2.06$ und $r(\text{CdN}) = r(\text{HgN}) = 2.23 \text{ \AA}$ (aus der Summe der kovalenten Radien) wurden die Kraftkonstanten für das ebene Gerüst



berechnet und dabei die SiNSi-Winkel mit 120 , 130 und 140° variiert. Die dabei erhaltenen Valenzkraftkonstanten gibt Tabelle 5 wieder. Die Deformationskonstanten sind nicht mit aufgenommen, weil einerseits nicht alle Deformationsschwingungen gefunden wurden, andererseits die Zuordnung der gefundenen Banden in diesem Bereich nicht sicher ist. Eine Variation dieser Frequenzen innerhalb eines sinnvollen Intervalls hat aber nur wenig Einfluss auf die Grösse der Valenzkraftkonstanten, sodass deren Aussagekraft durch diese Unsicherheit in der Zuordnung nicht ge-

TABELLE 5

BERECHNETE KRAFTKONSTANTEN DER VERBINDUNGEN (I), (II) UND (III)

	$Zn(NSi_2)_2$			$Cd(NSi_2)_2$			$Hg(NSi_2)_2$		
A_g (Raman)	634	400	187	623	385	180	629	390	188
B_{1g} (Raman)	(985)	90		(997)	80		(997)	95	
B_{2g} (IR)	985	(140)	(90)	997	(140)	(80)	979	(140)	(95)
B_{3g} (IR)	(634)	436	(187)	(623)	410	(180)	(629)	406	(188)
	$f(ZnN)$	$f(SiN)$		$f(CdN)$	$f(SiN)$		$f(HgN)$	$f(SiN)$	
120°	f	2.434	3.612	2.405	3.821		2.612	3.664	
	f'	0.603	-0.129	0.405	-0.458		0.297	-0.212	
130°	f	2.242	3.683	2.207	3.725		2.404	3.669	
	f'	0.556	0.130	0.380	-0.050		0.288	0.084	
140°	f	2.064	3.940	2.026	3.847		2.215	3.846	
	f'	0.523	0.305	0.365	0.244		0.282	0.316	

schmälert wird. Die zur Berechnung verwendeten Frequenzen sind ebenfalls der Tabelle 5 zu entnehmen. Die Einklammerungen deuten dabei an, dass die betreffende Frequenz nicht experimentell gefunden, sondern entweder aus einer anderen Schwingungsrasse übernommen oder als Schätzwert eingesetzt wurde.

Wenngleich exakte Aussagen über den SiNSi-Winkel nur mit Hilfe strukturchemischer Untersuchungen möglich sind, so sprechen die in Tabelle 5 aufgeführten Kraft- und Wechselwirkungskonstanten doch dafür, dass auch bei den Metall-disilylamiden dieser Winkel zwischen 130 und 140° liegt. Die MN-Kraftkonstanten liegen in dem für die Einfachbindung zu erwartenden Bereich. Dagegen weisen die SiN-Valenzkraftkonstanten gegenüber dem im Hexamethyldisilazan gefundenen Wert eine deutliche Erhöhung auf. Dies ist auf die stärkere Einbeziehung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs in die SiN-Bindung zurückzuführen, wie es auch die sp^2 -Hybridisierung des N-Atoms nahelegt. Nimmt man als Wert¹⁸ für die Einfachbindung 3.27 mdyn/Å an, so ergibt sich für die Metall-disilylamide (I), (II) und (III) ein SiN-Bindungsgrad von *ca.* 1.16.

Um zu überprüfen, ob wesentliche Unterschiede gegenüber dem D_{2h} -Modell auftreten, wurde die Zn-Verbindung auch als D_{2d} -Modell mit einem SiNSi-Winkel von 130° berechnet. Für $f(ZnN)$ erhielten wir 2.224 ($f' = 0.553$), für $f(SiN)$ 3.691 ($f' = 0.123$) mdyn/Å. Die Unterschiede zu den nach dem D_{2h} -Modell berechneten Konstanten sind also so gering, dass auf eine ausführliche Behandlung der Moleküle unter Annahme der natürlich gleich wahrscheinlichen Symmetrie D_{2d} verzichtet werden soll.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgangssubstanzen

Natrium-bis(trimethylsilyl)amid wurde nach Ref. 2 dargestellt, CdI_2 nach Ref. 20 erhalten, $ZnCl_2$ und $HgBr_2$ standen zur Verfügung. Alle Reaktionen wurden in trockenem Äther unter N_2 durchgeführt.

Zink-, Cadmium- und Quecksilber-tetrakis(trimethylsilyl)diamid

Diese Verbindungen stellten wir wie folgt dar: zu dem im Dreihalskolben vorgegebenen Gemisch von Metallhalogenid und $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ wurden unter Rühren 200 ml Äther zugegeben, die (im Falle der Cd-Verbindung sofort anspringende) exotherme Reaktion durch Erhitzen am Rückfluss (s. Tabelle 6) vervollständigt, das Natrium-

TABELLE 6

EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN ZUR DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN (I), (II) UND (III)

Ausgangssubstanzen MX_2	$\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$	Reaktionsdauer	Ausbeute
13.55 g (0.1 Mol) ZnCl_2	36.5 g (0.2 Mol)	1 Stunde	32 g (83%)
35 g (0.095 Mol) CdI_2	35 g (0.19 Mol)	1½ Stunde	31 g (75%)
30.5 g (0.1 Mol) HgBr_2	36.5 g (0.2 Mol)	2 Stunden	50.5 g (97%)

halogenid über eine Fritte abgetrennt, die klare, farblose Lösung eingengt und im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

Analysen und physikalische Daten

Die in Tabelle 7 zusammengestellten Analysenwerte erhielten wir im Falle der C-, H-, und Si-Werte wie in Ref. 4 angegeben, Mol-Gewichte wurden ebullimetrisch in Äther ermittelt, der Metall-Gehalt nach saurer Hydrolyse mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HNO}_3$ durch komplexometrische Titration bestimmt.

TABELLE 7

ANALYSEWERTE DER VERBINDUNGEN (I), (II) UND (III)

<i>Lfd. Nr.</i>	<i>Summenformel</i>	<i>Mol.-Gew. gef. (ber.)</i>	<i>% C gef. (ber.)</i>	<i>% H gef. (ber.)</i>	<i>% N gef. (ber.)</i>	<i>% Si gef. (ber.)</i>	<i>% Metall gef. (ber.)</i>
(I)	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Zn}$	377 (386.2)	37.54 (37.32)	9.52 (9.40)	7.31 (7.26)	28.88 (29.09)	16.61 (16.93)
(II)	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{CdN}_2\text{Si}_4$	421 (433.2)	33.24 (33.26)	8.47 (8.34)	0.53 (0.47)	25.87 (25.94)	25.55 (25.95)
(III)	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{HgN}_2\text{Si}_4$	468 (521.4)	27.66 (27.04)	7.12 (6.96)	5.30 (5.37)	21.33 (21.55)	37.92 (38.48)

Die ^1H -KMR-Spektren wurden von ca. 5%igen CCl_4 -Lösungen mit einem Varian A 60-Gerät aufgenommen, die Infrarotspektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen 221 von den kapillar bzw. in 0.05 mm Schichtdicke aufgetragenen Substanzen registriert.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren stand ein Cary-Ramanspektrograph Modell S1 zur Verfügung. Die Substanzen wurden in ein ca. 4 ml fassendes Raman-Rohr von 7 mm ϕ eindestilliert und das Rohr dann abgeschmolzen. Polarisationszustände wurden mit Hilfe verschiedener Polaroidfolien bestimmt.

DANK

Wir danken Herrn Professor J. GOUBEAU, Stuttgart, für die Erlaubnis zur Benutzung des Raman-Gerätes, dem Recheninstitut der TH Stuttgart für die Benutzung der

Rechenanlage, Herrn Dr. P. GEYMAYER, Cambridge/Mass. für die Aufnahme der ^1H -KMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für apparative Unterstützung. Besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium an H.B.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Reaktion von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid mit ZnCl_2 , CdI_2 bzw. HgBr_2 bilden sich in hohen Ausbeuten die monomeren, leicht flüchtigen Silylamide $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NMN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ($\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$). Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere im Zusammenhang mit den ^1H -KMR-Spektren für einen erhöhten Si-N-Bindungsgrad.

SUMMARY

By reaction of sodium bis(trimethylsilyl)amide with ZnCl_2 , CdI_2 and HgBr_2 , respectively, the monomeric, volatile silylamides $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NMN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ($\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$) are formed. Their physical and chemical properties are reported. From IR and Raman data, force constants were calculated which show that the M-N bond is a covalent single bond and, supported by PMR results, suggest that the Si-N bond is of increased order.

LITERATUR

- 1 (a) U. WANNAGAT, H. BÜRGER, M. E. PEACH, K. HENSEN UND K. H. LEBERT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, (im Druck);
(b) H. BÜRGER UND U. WANNAGAT, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 1099.
- 2 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRÜM, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 3 H. BÜRGER UND U. WANNAGAT, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 761.
- 4 H. BÜRGER, O. SMREKAR UND U. WANNAGAT, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 292.
- 5 H. BÜRGER UND U. WANNAGAT, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 1099.
- 6 H. BÜRGER UND U. WANNAGAT, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 1006.
- 7 Vgl. hierzu H. SCHMIDBAUR, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 326 (1964) 272; s. dagegen E. A. V. EBSWORTH UND S. G. FRANKISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3516.
- 8 H. KRIEGSMANN, *Z. Elektrochem.*, 61 (1958) 1088; J. GOUBEAU UND J. J. JIMÉNEZ-BARBERÁ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 303 (1960) 217.
- 9 A. LEE SMITH, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 87; 19 (1963) 849; A. MARCHAND, M. T. FOREL, F. METRAS UND J. VALADE, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 343.
- 10 H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 128; *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3194.
- 11 K. BRODERSEN UND H. J. BECHER, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 1487; K. BRODERSEN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 290 (1957) 24.
- 12 K. HEDBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6491; P. J. WHEATLEY, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1721.
- 13 E. B. WILSON JR., J. C. DECUS UND P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*. New York, 1955.
- 14 A. FADINI, *Z. Angew. Math. Mech.*, 44 (1964) 506; W. SAWODNY, A. FADINI UND K. BALLEIN, *Spectrochim. Acta*, (im Druck).
- 15 H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 294 (1958) 113.
- 16 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworth, London (1960).
- 17 H. BÜRGER, unveröffentlicht.
- 18 H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 273 (1953) 170.
- 19 K. W. F. KOHLRAUSCH, *Der Smekal-Raman-Effekt*, Berlin, 1938.
- 20 G. BRAUER, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Stuttgart, 1962, S. 960.