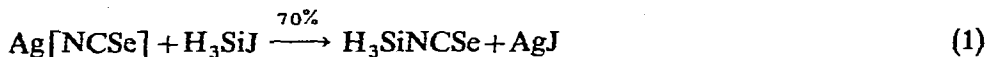


## SHORT COMMUNICATION

## Trimethylsilyl-isoselenocyanat

Im Gegensatz zu Isocyanaten und Isothiocyanaten sind kovalente Isoselenocyanate bisher kaum dargestellt und untersucht worden. Ebsworth<sup>1</sup> erhielt nach:



das einzige bisher beschriebene siliciumhaltige Selenocyanat. Es zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur, so daß seine Eigenschaften nicht eingehend studiert werden konnten.

Die Synthese des auch zur Darstellung anderer Isoselenocyanate geeigneten  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCSe}$  (I)

gelang uns analog (1) mit 70% Ausbeute aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$  und  $\text{Ag}[\text{NCSe}]$ . Geht man von Trimethyljodsilan in Äther als Lösungsmittel aus, so ist bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten alles  $\text{Ag}[\text{NCSe}]$  umgesetzt.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  hingegen vermag auch bei längerem Erhitzen in Benzol mit  $\text{Ag}[\text{NCSe}]$  nur Spuren (I) zu bilden. In Übereinstimmung mit Ebsworth<sup>1</sup> muß das  $\text{Ag}[\text{NCSe}]$  demzufolge innerhalb der "Conversion Series"<sup>2</sup> zwischen  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgJ}$  eingeordnet werden.

In einer schlifflösen, geschlossenen Apparatur erhält man  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCSe}$  als völlig farblose Flüssigkeit, die sich jedoch auch unter Vakuum abgeschmolzen langsam, schneller beim Bestrahlen mit blauem Licht, gelb färbt. Deshalb ließ sich bei Anregung mit Hg e nur ein mäßiges Ramanspektrum aufnehmen. Spuren Sauerstoff oder Feuchtigkeit zersetzen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCSe}$  augenblicklich unter Abscheidung von rotem Selen. Beim kurzen Erhitzen ist es bis über 100° beständig.

Das  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCSe}$  besitzt folgende physikalischen Daten: Schmp. +5°; Sdp. 65°/20 mm;  $n_D^{20}$  1.5153;  $d_4^{20}$  1.228.

Das <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum (Varian A 60-Gerät) der reinen Substanz mit 5% Benzol als innerem Standard zeigt ein Signal; die chem. Verschiebung gegen

TABELLE 1

IR- UND RAMAN-SPEKTRUM DES  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCSe}$ 

IR (flüssig)	Raman (flüssig)	Zuordnung	IR (flüssig)	Raman (flüssig)	Zuordnung
2966 s	2967 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	767 s		$\rho(\text{CH}_3)$
2909 w	2905 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	708 vw		$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
2046 vvs		$\nu(\text{CN})$	632 s	633 s	$\nu_s(\text{SiC}_3)$
1420 w	nicht	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	447 m	449 w	$\delta(\text{NCSe})$
1327 vw	untersucht		367 s	371 s	$\nu(\text{SiN})$
1260 vs		$\delta_s(\text{CH}_3)$	333 w		$\delta_{\text{as}}(\text{SiC}_3), \delta_s(\text{SiC}_3)$
869 vvs		$\rho(\text{CH}_3)$	272 s	278 m	
854 vs	859 m		214 m bd	211 s	
800 m	800 s	$\nu(\text{CSe})$	96 w		$\delta(\text{Si-NCSe})$

Benzol beträgt +6.98 ppm entsprechend  $\tau$  9.61 ppm. Folgende Kopplungskonstanten wurden vermessen:  $J(^1\text{H}^{13}\text{C})$   $121.0 \pm 0.5$  Hz;  $J(^1\text{H}^{29}\text{Si})$   $7.0 \pm 0.1$  Hz.

### Schwingungsspektren und Struktur

Die an der reinen Substanz aufgenommenen Infrarot- (4000–33  $\text{cm}^{-1}$ ) und Raman-Spektren einschließlich ihrer Zuordnung gibt Tabelle 1 wieder. Da alle erwarteten Schwingungen bereits im IR-Spektrum gefunden wurden, wurde beim Ramanspektrum dessen mäßige Qualität für genügend erachtet. Die Zuordnung ergibt sich durch Vergleich mit den analogen Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}^3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}^4$ . Hierbei fällt die hohe Lage der CSe-Valenzschwingung auf, die im  $\text{K}[\text{SeCN}]$  bei  $561 \text{ cm}^{-1}$ , im  $\text{OCSe}$  bei  $642 \text{ cm}^{-1}$  liegt<sup>5</sup>. Die Zusammenstellung der inneren  $\text{SiNCX}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) Schwingungen mit jenen der Silbersalze und  $\text{OCX}$ -Verbindungen (Tabelle 2) zeigt jedoch ein geschlossenes Bild. In den Trimethylsilylverbindungen wird in allen Fällen die höchste  $\text{CX}$ -Valenzschwingung gefunden.

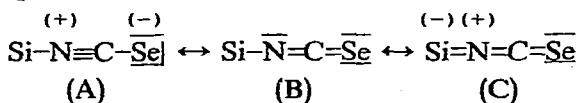
TABELLE 2

INNERE (Si)NCX- BZW. OCX-SCHWINGUNGEN ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ )

	$\nu(\text{CN}, \text{CO})$	$\nu(\text{CX})$	$\delta(\text{NCX}, \text{OCX})$	$\nu(\text{SiN})$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}^3$	2282	1435	619 <sup>a</sup>	528
$\text{Ag}[\text{NCO}]^a$	2212/2178	1348/1334	657/637/606/597	
$\text{OCO}^5$	2349	1388/1286	667	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}^4$	2066	993	467	433
$\text{Ag}[\text{NCS}]^a$	2169	741/720	447/423	
$\text{OCS}^5$	2062	859	520	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCSe}$	2046	800	447	367
$\text{Ag}[\text{NCSe}]^a$	2148	578	395/377	
$\text{OCSe}^5$	2021	642	466	

<sup>a</sup> Diese Arbeit.

Die hohe Lage der CSe-Valenzschwingung schließt eine Atomfolge  $\text{SiSeCN}$  weitgehend aus. Die in der Komplexchemie beobachtete<sup>5</sup> Erhöhung von  $\nu(\text{CSe})$  bei N-Selenocyanat-Komplexen auf *ca.*  $670 \text{ cm}^{-1}$  übertrifft (I) mit  $800 \text{ cm}^{-1}$  deutlich. Seine Elektronenverteilung muß folglich vorwiegend einer Allenstruktur (B) oder (C) entsprechen:



Anders als das lineare Silylthiocyanat  $\text{H}_3\text{SiNCS}^7$  sind die Trimethylsilylverbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$  am N-Atom schwach abgewinkelt<sup>8</sup>. Wegen der Verwandtschaft der Spektren nehmen wir für  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCSe}$  ebenfalls einen  $\text{SiNC}$ -Winkel von  $150$ – $160^\circ$  an. Die Abwinkelung ist nicht groß genug, als daß sie einen Zusammenbruch der  $\text{C}_{3v}$ -Auswahlregeln zur Folge hätte.

Der strukturelle Unterschied zwischen den  $\text{H}_3\text{Si}$ -Verbindungen einerseits und den  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Verbindungen andererseits spiegelt sich in der Lage der  $\text{CX}$ -Valenzschwingung wieder, die beim  $\text{H}_3\text{SiNCO}^9$  zu  $1450 \text{ cm}^{-1}$  und  $\text{H}_3\text{SiNCS}^{10}$   $1010 \text{ cm}^{-1}$  gefunden wurde und damit deutlich über der analogen Schwingung in den Trimethyl-

silyl-Verbindungen liegt. Konsequenterweise müßte dann  $\nu(\text{CSe})$  im  $\text{H}_3\text{SiNCSe}^1$  der IR-Bande bei  $868\text{ cm}^{-1}$  entsprechen.

Die SiN-Abstände<sup>8</sup> sowie SiN-Valenzkraftkonstanten<sup>11</sup> der anderen Trimethylsilylpseudohalogenide lassen auch für (I) eine SiN-Einfachbindung und somit eine Struktur vom Typ (B) erwarten.  $\nu(\text{SiN})$  fügt sich mit  $367\text{ cm}^{-1}$  durchaus in den Rahmen der anderen Verbindungen ein. Für den auffallend niedrigen Wert ist ebenso wie im  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$  eine Kopplung mit  $\nu(\text{CSe})$  bzw.  $\nu(\text{CS})$  über die starre CN-Brücke hinweg verantwortlich.

### Experimentelles

*Trimethylsilyl-isoselenocyanat.* Zu einer Suspension von 34.1 g (0.16 Mol)  $\text{Ag}[\text{NCSe}]$  in 200 ml abs. Äther werden unter Rühren 30 g (0.15 Mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$  in 30 Min zugetropft, man rührt eine Stunde nach, filtriert unter Luftausschluß ab, destilliert unter  $\text{N}_2$  den Äther ab und fraktioniert in einer schifflosen Allglasapparatur im Vakuum über eine Kolonne. Ausbeute 19 g (71 %) farbloses  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCSe}$ . (Gef.: C, 27.15; H, 5.01; Si, 16.00.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NSeSi}$  ber.: C, 26.96; H, 5.09; Si, 15.76 %.)

Infrarotspektren wurden an der reinen Flüssigkeit zwischen KBr-, CsBr- und Polyäthylenfenstern bei verschiedenen Schichtdicken mit einem Beckman IR 11- und IR 12-Gerät vermessen; Genauigkeit  $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ . Das Ramanspektrum registrierte ein Cary 81-Gerät unter Verwendung einer 7 mm Flüssigkeitsküvette; Anregung Hg 4358 Å.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln. Herrn Prof. Dr. U. WANNAGAT gilt unser Dank für seine großzügige Förderung.

Institut für Anorganische Chemie der  
Technischen Hochschule, Braunschweig  
(W. Deutschland)

H. BÜRGER  
U. GOETZE

- 1 E. A. V. EBSWORTH UND M. J. MAYS, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3893.
- 2 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths. London. 1960, S. 174.
- 3 J. GOUBEAU, E. HEUBACH, D. PAULIN UND I. WIDMAIER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 300 (1959) 194.
- 4 J. GOUBEAU UND J. REYHING, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 294 (1958) 96.
- 5 H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Berlin, 1966.
- 6 P. O. KINELL UND B. STRANDBERG, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 1601.
- 7 D. R. JENKINS, R. KEWLEY UND T. M. SUGDEN, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 1284.
- 8 K. KIMURA, K. KATADA UND S. H. BAUER, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 416.
- 9 E. A. V. EBSWORTH UND M. J. MAYS, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4844.
- 10 E. A. V. EBSWORTH, R. MOULD, R. TAYLOR, G. R. WILKINSON UND L. A. WOODWARD, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 1069.
- 11 H. BÜRGER, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1710.

Eingegangen den 9. April 1967