

Journal of Organometallic Chemistry, 408 (1991) 35–46
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21525

Die Gas-Elektronenbeugungsuntersuchung der Bis(trimethylelement)carbodiimide von Si und Ge

A. Hammel ^{*}, H.V. Volden, A. Haaland

Department of Physical Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033, 0315 Oslo 3 (Norway)

J. Weidlein ^{*} und R. Reischmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Oktober 1990)

Abstract

The structures of gaseous bis(trimethylsilyl)- and bis(trimethylgermyl)carbodiimide, $\text{Me}_3\text{EN}=\text{C}=\text{NEMe}_3$ (E = Si or Ge; Me = CH_3) are determined by GED and extensively compared with related Si–N and Ge–N compounds. In case of the Ge-compound the structural principle based on IR- and RE spectra is confirmed, whereas the Si-compound turned out to be bent as well in contrast to the linear structure evaluated on basis of vibrational spectroscopy. The E–N bond lengths are 173.2(3) pm (E = Si) and 184.0(6) pm (E = Ge). The ENC valence angles are 142.0(11) and 131.4(9)°, the ENNE dihedral angles are 44(2) and 59(4)°, respectively. The C=N distances of 121.6(4) and 121.9(5) pm are identical within the esd's.

Zusammenfassung

Die Gasphasen-Strukturen von Bis(trimethylsilyl)- und Bis(trimethylgermyl)carbodiimid, $\text{Me}_3\text{EN}=\text{C}=\text{NEMe}_3$ mit E = Si und Ge (Me = CH_3) werden beschrieben und mit anderen Si–N bzw. Ge–N-Verbindungen verglichen. Während für die Germaniumverbindung ein schon an Hand der IR- und Ramanspektren postuliertes, gewinkeltes Strukturprinzip weiter erhärtet werden konnte, findet man für die Siliciumverbindung—entgegen den schwingungsspektroskopischen Vorhersagen—nicht eine lineare, sondern ebenfalls eine gewinkelte Struktur. Die E–N Bindungslängen betragen 173.2(3) pm für E = Si und 184.0(6) pm für E = Ge, die ENC Valenzwinkel 142.0(11) bzw. 131.4(9)° und die ENNE Diederwinkel 44(2) bzw. 59(4)°. Die C=N Abstände sind mit 121.6(4) und 121.9(5) pm innerhalb der Meßgenauigkeit identisch.

Einleitung

Während die in einfachen Methylelementverbindungen auftretenden Bindungslängen und -winkel bekannten Gesetzmäßigkeiten gehorchen, treten in den analogen Silyl- und Germylverbindungen, besonders des Sauerstoffs und Stickstoffs, häufig

unerwartete Strukturparameter auf, die verschiedentlich auf der Basis von $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen interpretiert wurden.

Die Si-N-Bindungslänge sollte aufgrund der kovalenten Radien einen Wert von 188 pm [1] aufweisen. Schomaker und Stevenson konnten jedoch schon früh aufzeigen, daß polare Bindungen häufig kürzer sind, als es die Summe der kovalenten Radien erwarten läßt [2]. Die von ihnen vorgeschlagene "Schomaker-Stevenson-Regel" wurde später von Pauling modifiziert und sagt einen Si-N Abstand von 182 pm voraus [3]. Da aber alle bisher bestimmten Si-N Bindungslängen erheblich kürzer sind (bis zu 18 pm [4]), stellten Blom und Haaland zur Beseitigung von Unzulänglichkeiten die "Modifizierte Schomaker-Stevenson-Regel" (MSS-Regel) auf [5]. Der sich daraus errechnende Wert von 175 pm beschreibt den experimentellen Häufungswert von 173.5–175.7 pm für Festkörper- [13] und 171–174 pm für Gasphasenuntersuchungen sehr gut und liefert auch für die entsprechenden Sauerstoffverbindungen deutlich verbesserte Werte.

Parallel zu den "verkürzten" Bindungslängen treten in den betrachteten Verbindungen auch große Bindungswinkel an O und N auf. Diese wurden von Bartell [6] mittels Interligandabstoßung auf der Basis des Modells der "hard spheres" erklärt, wonach die Strukturen solcher Verbindungen mit zwei oder mehr großen Resten (SiR_3 , GeR_3 , SnR_3 ; $\text{R} = \text{H}$, Me) an einem kleinen Atom (N, O) durch die Interligandabstoßungen bestimmt werden. Das VESPR-Konzept verliert hier seine Gültigkeit. Dieses Modell beschreibt damit sowohl die großen Winkel in substituierten Ethern ($\text{O}(\text{ER}_3)_2$: $\text{E} = \text{Si}$, $\text{R} = \text{H}$ [7], $\text{R} = \text{Me}$ [8]; $\text{E} = \text{Ge}$, $\text{R} = \text{H}$ [9], $\text{R} = \text{Me}$ [10]; $\text{E} = \text{Sn}$, $\text{R} = \text{Me}$ [10]) als auch die planaren Strukturen von NR_3 ($\text{R} = \text{GeH}_3$ [11] und SnMe_3 [12]), bei denen eine $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkung nur geringes Ausmaß haben dürfte.

Zur Überprüfung der genannten Regel und zum Vergleich für die nachfolgend beschriebene Gaselektronenbeugung (GED) an $\text{Me}_3\text{E}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{EMe}_3$ ($\text{E} = \text{Si}$, Ge) nahmen wir zunächst die strukturellen Ergebnisse von etwa 250 Si-N und Ge-N Verbindungen in Augenschein. Diese statistische Untersuchung ergab auf der Basis von 237 Si-N Bindungslängen (170 durch Röntgen- oder Neutronenbeugung und 67 durch GED bestimmt) einen Mittelwert von $r(\text{Si}-\text{N}) = 173.9$ pm; für die Festkörperdaten allein einen Wert von 174.8 ± 2.2 pm [13], für die GED-Experimente einen Durchschnittswert von 171.7 pm. Für eine vergleichbare Betrachtung an Ge-N-Verbindungen kann nur auf sehr spärliches Datenmaterial zurückgegriffen werden. Hier beträgt der Mittelwert $r(\text{Ge}-\text{N}) = 184.2$ pm (auf der Basis von 6 GED und 3 Röntgenbestimmungen).

Wir wollen für die Diskussion der E-N-Bindungslänge die Verbindung $\text{H}_3\text{E}-\text{NH}_2$ als Bezugspunkt wählen. Für $\text{E} = \text{Si}$ stehen die Daten des strukturell charakterisierten $\text{H}_3\text{Si}-\text{NMe}_2$ als sehr ähnlichem Molekül zur Verfügung [14]; der hier gefundene Wert von 171.3(5) pm sollte nahezu identisch mit dem Si-N Abstand in $\text{H}_3\text{Si}-\text{NH}_2$ sein und kann daher als Standardgröße fungieren. Da weder die analoge Ge-Verbindung noch andere, einfache und möglichst ähnliche Produkte beschrieben wurden, ermittelten wir für jene 7 Derivate, für die sowohl SiN- als auch GeN-Bindungslängen bekannt sind, die Differenz und erhielten so den Erwartungswert für " $[\text{H}_3\text{Ge}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ " mit 183.0(10) pm. Wir schlagen diesen Ge-N Abstand als Standardgröße für Ge-N Bindungslängen vor. Ausgehend von diesen Werten kann die Länge der SiN-Bindung in einer unbekanntem Verbindung unter Berücksichtigung der ziehenden oder schiebenden Wirkung der Reste an N und Si abgeschätzt

werden: Kürzere SiN-Bindungen sollten in Verbindungen mit ziehenden Substituenten an Si und schiebenden an N auftreten. Entsprechend erwartet man längere SiN-Bindungen für schiebende Substituenten an Si und ziehenden an N oder in ungesättigten N-Verbindungen. Auf Grund dieser Überlegungen rechnen wir bei beiden Carbodiimiden mit einer Aufweitung der E-N Bindungslänge

Tabelle 1

Vergleichende Zusammenstellung von Strukturparametern einiger Si-N und Ge-N-Verbindungen, geordnet nach E-N Bindungslängen (soweit nicht anders angegeben handelt es sich um GED-Daten)

Verbindung	E-N (pm)	ENX (°) ENE (°)	Methode	Literatur
Me ₃ SiN=NSiMe ₃	180.8(3)	120.0(4)	Rö	[4]
H ₃ SiN=S=O	176.2(6)	129.9(2)		[15]
Ph ₃ Si-N=N=N	174(2)	120.5	Rö	[16]
Me ₃ SiN=C=S	174.3(6)	158.2(10)		[17]
Me ₃ SiN=C=O	174.0(3)	156.8(23)		[18]
Me ₃ SiN=S=NSiMe ₃	173.8(3)	132.9(7)		[19]
(H ₃ Si) ₂ N-BF ₂	173.7(4)	123.9(3)		[20]
Ph ₃ SiN=C=S	173.5(5)	170.7(2)	Rö	[21]
(H ₃ Si) ₂ N- ¹ C ₄ H ₉	173.5(1)	118.4(4)		[22]
Me ₃ SiN=N=N	173.4(14)	128(3)		[23]
(H ₃ Si) ₂ N-SiH ₃	173.4(2)	119.7(1)		[24]
(H ₃ Si) ₂ N-N-(SiH ₃) ₂	173.1(4)	129.5(7)		[25]
(H ₃ Si) ₂ N- ¹ C ₃ H ₇	172.7(1)	121.6(2)		[26]
(H ₃ Si) ₂ N-CH ₃	172.6(3)	125.4(4)		[27]
(H ₃ Si) ₂ N-H	172.5(3)	127.7(3)		[22]
H ₂ MeSi-N=C=S	172.4(6)	156.4(16)		[28]
HMe ₂ Si-N=C=S	172.3(8)	154.7(22)		[29]
H ₃ Si-N=C=O	172.3(4)	158.2(3)	Rö	[30]
H ₃ Si-N=N=N	171.9(8)	123.8(10)		[31]
Me ₂ HSiN(CH ₃) ₂	171.9(5)	119.3(8)		[14]
Me ₃ SiN(CH ₃) ₂	171.9(1)	122.9 ^a	Rö	[32]
MeH ₂ SiN(CH ₃) ₂	171.5(6)	121.5(8)		[14]
H ₃ SiN(CH ₃) ₂	171.3(5)	120.9(3)		[14]
"[H ₃ SiNH ₂]"	"171.3(5)"		Standard	(s. Text)
Me ₃ SiN(CH ₃) ₂	171.0(5)	121.4(5)		[32]
Me ₃ SiN=PMe ₃	170.5(5)	144.6(11)		[33]
H ₃ SiN=C=S	170.4(6)	163.8(26)		[34]
H ₃ SiN=C=O	170.3(4)	151.7(12)		[34]
Ph ₃ SiN=C=NSiPh ₃	169.6(25)	180	Rö	[35]
H ₃ SiN=C=NSiH ₃	169.6(4)	150.6(12)		[31]
Cl ₃ SiN(CH ₃) ₂	165.7(12)	123.1(8)		[36]
F ₃ SiN(CH ₃) ₂	165.4(15)	119.7(16)		[36]
F ₃ SiN=C=O	164.8(10)	160.7(12)		[37]
Cl ₃ SiN=C=O	164.6(10)	138.0(8)		[38]
H ₃ GeN=N=N	184.5(6)	119(2)		[39]
[(Me ₃ Ge) ₂ N]Li	183.7 ^a	106.9 ^a	Rö	[40]
(H ₃ Ge) ₃ N	183.6(5)	120		[11]
"[H ₃ Ge-N(CH ₃) ₂]"	"183.0(10)"		Standard	(s. Text)
H ₃ Ge=N=C=O	183.1(4)	141.3(3)		[41]
H ₃ GeNCNGeH ₃	181.3(5)	138.0(5)		[41]

^a Mittelwerte.

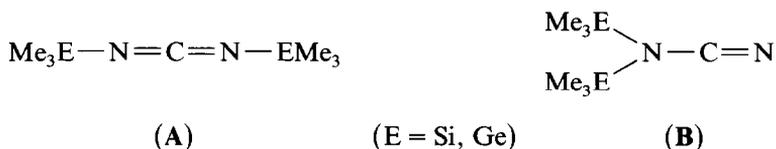
gegenüber den Standardwerten um 1–2 pm. In Tabelle 1 sind einige SiN-Verbindungen (hauptsächlich GED-Daten) zusammengestellt.

Wie hieraus zu entnehmen ist, hat der Substituent an Si im allgemeinen einen deutlich stärkeren Einfluß auf die NSi-Bindungslänge, als jener an N. Außergeröhlich in diesem sehr konsistenten Bild sind die Bindungslängen in Bis(trimethylsilyl)diimin (180.8 pm) [4] und $\text{H}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ (176.2 pm) [15].

Die Bindungswinkel am Stickstoff variieren in einem sehr weiten Bereich (siehe Tabelle 1). Während für die disubstituierten Verbindungen in Übereinstimmung mit der "hard-sphere-rule" planare Strukturen ($< 120^\circ$) auftreten, variiert z.B. bei Verbindungen mit dem Fragment $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{}$ der Winkel am Stickstoff im Bereich von 120 bis 157° . Eine allgemeingültige Erklärung steht noch aus, wurden doch für die einzelnen Verbindungen oftmals sehr unterschiedliche Erklärungen vorgeschlagen. In Bis(trimethylsilyl)diimin [4] erwartete man aufgrund einer sp^2 -Hybridisierung den experimentell auch gefundenen Wert von 120.0° . Der Winkel in H_3SiN_3 (123.8°) wurde jedoch nicht als Aufweitung des theoretischen Wertes, sondern im Vergleich mit H_3SiNCO (152°) als Verkleinerung (möglich aufgrund des kleineren hard-sphere-Radius von N gegenüber C) gedeutet [31]. Die Winkel in H_3SiNCO und H_3SiNCS wurden schließlich auf Basis eines quasilinearen Moleküls interpretiert, dessen Potentialkurve ein Minimum für einen Winkel von ca. 160° und eine niedrige Barriere (< 4 kJ/mol) für die lineare Struktur aufweist [34]. Analoge Erklärungen wurden auch für die Trimethylderivate vorgeschlagen.

Die Gasphasenstrukturen von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (I) und Bis(trimethylgermyl)carbodiimid (II)

Für beide Carbodiimide sind zwei unterschiedliche Strukturen denkbar: neben der Carbodiimidstruktur (A) ist auch die doppeltsubstituierte Cyanamidstruktur (B) möglich.



Bei I sprechen die Ergebnisse früherer [z.B. 42] und eigener schwingungsspektroskopischer Messungen für Form A mit einer linearen Anordnung der Si-N=C=N-Si Kette. Für diesen Vorschlag maßgeblich war die IR/Raman Alternanz der wichtigen Valenzschwingungen des genannten Skeletts, obgleich sie im Fall der SiN-Gleichtaktbewegung durch das Auftreten einer, nur bei hoher Schichtdicke erkennbaren, sehr schwachen IR-Absorptionsbande bei etwa 470 cm^{-1} durchbrochen ist. Auch für II ist die Carbodiimidform A schwingungsspektroskopisch erwiesen [42], doch sind bei diesem Beispiel deutlichere Abweichungen von der Linearität des Molekülfragments gegeben. Eine Unterscheidung der zu diskutierenden, gewinkelten Strukturen der Symmetrien C_{2v} (cis-planar) bzw. C_2 (verdrillt, nicht planar) gelang auf diesem Wege allerdings nicht.

Die maßgeblichen Frequenzwerte (in cm^{-1}) der Spektren flüssiger Proben sind nachfolgend zusammengefaßt, die Angaben in Klammern sind eigenen Messungen

entnommen:

Schwingung	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$		$\text{Me}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{NGeMe}_3$	
	IR	RE	IR	RE
$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$	2205st (2202sst)	–	2130sst (2106sst)	– (2109ss, br)
$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$	–	1514m, p (1516m, p)	1408m (1411m, br)	1409m, p (1410s–m, p) (+ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$)
$\nu(\text{EN})$ (Gegent.)	726st (733s–m)	–	670m (659m, br)	663Sch (666s, br, dp)
$\nu(\text{EN})$ (Gleicht.)	480ss (470ss)	480s, p (475st, p)	– (425ss)	430st, p (427st, p)

Eine erste Inspektion der radialen Verteilungen bestätigte auch für den Gaszustand das Vorliegen der erwarteten Carbodiimidform A in beiden Fällen.

Die Strukturbestimmung linearer Moleküle mittels Gaselektronenbeugung gestaltet sich oftmals schwierig, wenn diese Moleküle niederfrequente Biegeschwingungen aufweisen. Aufgrund des von Morino [43] beschriebenen "shrinkage-Effektes" erscheinen diese Moleküle oftmals gewinkelt und können nur schwer von tatsächlich gewinkelten Molekülen unterschieden werden. Bei Kenntnis der entsprechenden Schwingungsfrequenzen kann aber der shrinkage-Effekt quantitativ erfaßt, in die Strukturberechnungen miteinbezogen und somit die "wahre" Struktur ermittelt werden. Oftmals liegen diese Schwingungen in einem nur schwer beobachtbaren, niederfrequenten Bereich und sind daher nicht zugänglich, so daß die Interpretation der GED-Experimente von potentiell linearen Verbindungen erhöhte Sorgfalt erfordert.

Zur Beschreibung der Strukturen sind neben den vier Bindungslängen (C–H, C–N, E–C und E–N; E = Si, Ge) die Valenzwinkel ECH, ENC und NEC, die beiden Torsionswinkel HCEN und CENC sowie der Diederwinkel ENNE erforderlich. Wir legten den Verfeinerungen ein Modell der Symmetrie C_2 mit linearer NCN-Gruppierung zu Grunde. Für die Methyl-, Trimethylsilyl- und Trimethylgermylgruppen wurde lokale C_{3v} -Symmetrie und ein Zusammenfallen der Symmetrieachse mit der C–E-Achse bzw. E–N-Achse angenommen. Der Torsionswinkel HCEN wurde für die eclipsed-Konfiguration, der Winkel CENC für die staggered-Konfiguration jeweils zu 0° angenommen. Die *trans*-planare Struktur besitzt einen Diederwinkel ENNE von ebenfalls 0° .

Die radialen Verteilungen für I (Fig. 1) und II (Fig. 2) lassen sich zusammen beschreiben: bei ca. 110 und 180 pm findet man jeweils einen Peak, der die C–H und C=N bzw. die E–C und E–N Bindungen repräsentiert. Von den jeweils vier Parametern (2 Bindungslängen und 2 Schwingungsamplituden) konnten in drei Fällen nur jeweils drei Parameter unabhängig verfeinert werden. Die Werte für die angenommenen bzw. miteinander verfeinerten Schwingungsamplituden wurden einer Normalkoordinatenanalyse entnommen. Bei ca. 250 bzw. 300 pm findet man die $\text{E} \cdots \text{H}$ bzw. $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$ und $\text{CH}_3 \cdots \text{N}(1)$ -Abstände. Diese beiden Peaks gestatten eine sichere Bestimmung der ECH- und NEC-Winkel. Daran schließt sich ein Peak bei ca. 400 pm an, der hauptsächlich die $\text{CH}_3 \cdots \text{C}(1)$ und $\text{E} \cdots \text{N}(2)$ -Abstände wiedergibt. Dieser Peak bestimmt nachhaltig den ENC-Winkel und zusammen mit

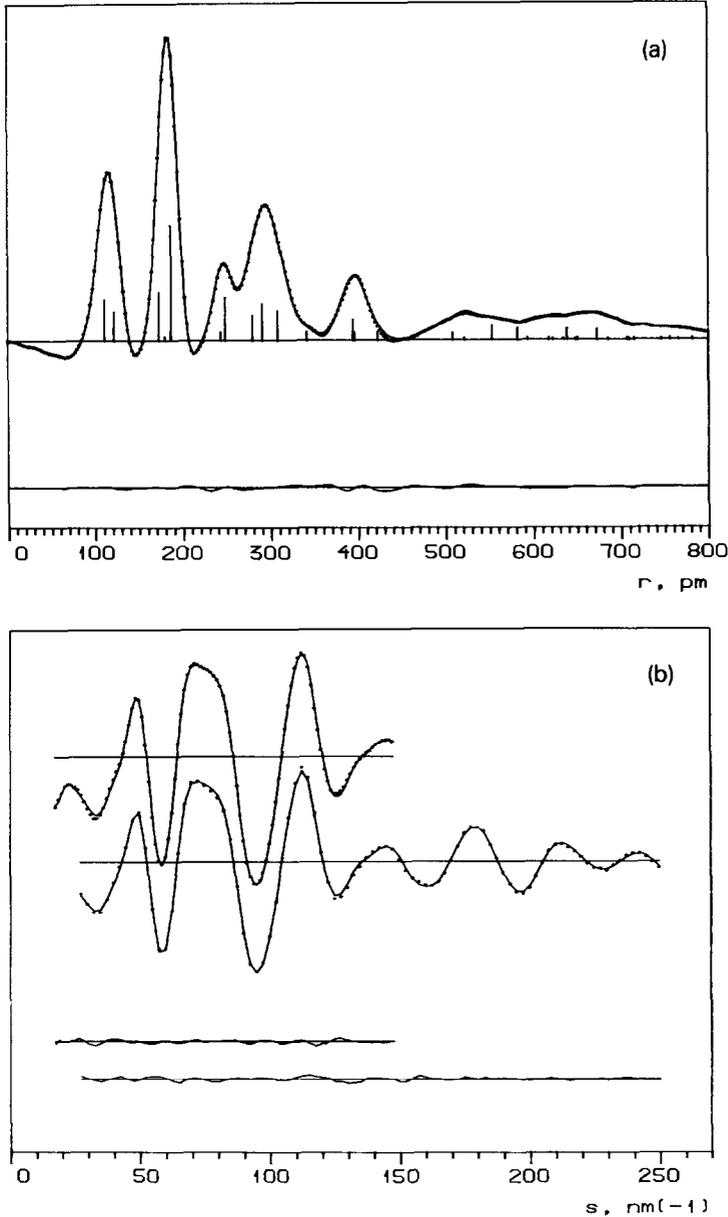


Fig. 1. Experimentelle (·) und berechnete (—) Daten für $\text{Me}_3\text{Si-N=C=N-SiMe}_3$. (a) Radiale Verteilung; im unteren Teil ist die Differenz für das beste Modell wiedergegeben. (b) Intensitätsverteilung; oben dargestellt sind die Kurven für die beiden Kameraabstände (50 und 25 cm), unten die jeweilige Differenzkurve.

der Intensitätsverteilung im Bereich 330–510 pm den Torsionswinkel CENC. Lange intramolekulare Abstände zwischen C, N und E findet man nur im Strukturtyp A. Die Intensitätsverteilung in diesem Bereich stellt somit das sicherste Indiz für die Carbodiimidstruktur A dar.

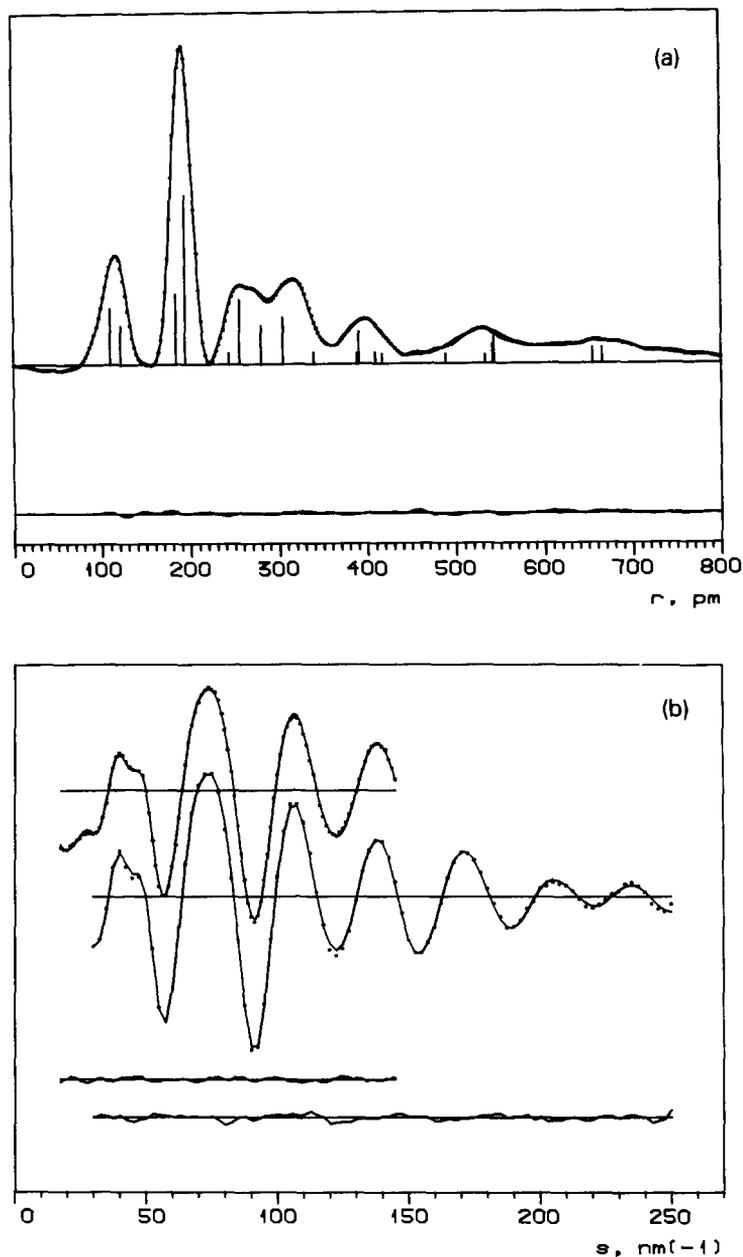


Fig. 2. Experimentelle (·) und berechnete (—) Daten für $\text{Me}_3\text{Ge-N=C=N-GeMe}_3$. (a) Radiale Verteilung; im unteren Teil ist die Differenz für das beste Modell wiedergegeben. (b) Intensitätsverteilung; oben dargestellt sind die Kurven für die beiden Kameraabstände (50 und 25 cm), unten die jeweilige Differenzkurve.

Für I ist zunächst von der IR/Raman-spektroskopisch postulierten, linearen Anordnung ($\text{SiNC} = 180^\circ$) ausgegangen worden, doch mußte dieses Modell auf Grund der Intensitätsverteilung zwischen 250 und 450 pm rasch verworfen werden. Die Intensitäten bei 300 und 400 pm gestatten eine sehr zuverlässige Bestimmung

des SiNC-Winkels. Dieser konvergierte bei 142°. Versuche, diesem Winkel einen höheren Wert (155°) zuzuordnen, schlugen fehl: der Winkel nahm, sobald er in die Verfeinerungen einbezogen wurde, wieder seinen optimalen Wert von 142° an.

Für den Torsionswinkel CSiNC (Rotation um die NSi-Achse) sind mehrere Positionen ausgezeichnet. Dieser Winkel wird durch die CH₃ ··· C(1)- und CH₃ ··· N(2)-Abstände, also die Intensitätsverteilung zwischen 330 und 520 pm bestimmt. Er wurde in die Verfeinerungen einbezogen, konvergierte bei 122.8°(16) (*R*-Wert 5.8%) und wurde in den abschließenden Verfeinerungen in der eclipsed-Konfiguration (120°) festgehalten.

Nach der Festlegung der Bindungslängen und -winkel sowie des Torsionswinkels CSiNC durch die Intensitätsverteilung bis ca. 520 pm ist eine Anpassung des

Tabelle 2

Strukturparameter und Schwingungsamplituden (*u*) der Carbodiimide I und II ^a

	Me ₃ SiNCNSiMe ₃ (I)		Me ₃ GeNCNGeMe ₃ (II)	
	<i>r_a</i>	<i>u</i>	<i>r_a</i>	<i>u</i>
<i>Bindungsabstände</i> (pm)				
C=N	121.6(4)	4.9(5)	121.9(5)	3.8 ^d
E-N	173.2(3)	5.4(2) ^b	184.0(6)	5.1(4) ^b
E-C	186.7(1)	5.9(2) ^b	194.7(2)	5.3(4) ^b
C-H	111.0(3)	8.2(4)	110.0(4)	8.9(6)
<i>Valenzwinkel</i> (°)				
ECH	110.6(4)		111.1(5)	
ENC	142.0(11)		131.4(9)	
NEC	107.7(4)		107.2(6)	
<i>Torsionswinkel</i> (°) /				
CENC	120 ^c		143(2)	
HCEN	43(3)		66(4)	
<i>Diederwinkel</i> (°)				
ENNE	44(2)		59(4)	
<i>Wichtige, nichtbindende Abstände</i> (pm)				
E(C)H	248.5(6)	13.5(5)	255.7(6)	13.9(7)
C(E)N	290.7(8)	9.3(8)	304.8(12)	12.0(8)
C(EN)C	341.6(16)	12.0 ^d	339.5(24)	17.2(24) ^b
	395.8(8)	13.4(12) ^b	388.7(22)	15.1(24) ^b
	395.8(8)	13.4(12) ^b	416.8(14)	10.4(24) ^b
C(ENC)N	422.5(24)	35.0 ^d	409.0(32)	25.8(24) ^b
	508.4(9)	22.6 ^c	488.8(31)	21.7(24) ^b
	508.4(9)	22.6 ^c	533.1(18)	12.6(24) ^b
E(NC)N	394.4(11)	13.1 ^c	390.6(10)	16.6(10) ^b
E(N)C	279.3(8)	11.1(12)	279.9(8)	13.4(10) ^b
<i>R</i> (25) ^e	4.3%		4.9%	
<i>R</i> (50) ^e	2.5%		2.8%	

^a In Klammern angegeben ist die Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle. ^b Schwingungsamplituden wurden mit konstanter Differenz verfeinert. ^c zusammen verfeinert; wurden in den abschließenden Verfeinerungen festgehalten. ^d angenommener Wert, wurde nicht verfeinert. ^e $R = [\sum w(I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2 / \sum w I_{\text{obs}}^2]^{1/2}$.

Modells an die experimentelle Intensitätsverteilung im Bereich 500–800 pm nur mit Hilfe der beiden noch nicht bestimmten Winkel HCSiN und SiNNSi möglich.

Der Torsionswinkel HCSiN wird nur durch Wasserstoff-Element-Abstände festgelegt; ihr Beitrag zur Gesamtintensität ist sehr viel kleiner, als jener der Element-Element-Abstände. Letztere sind für den Diederwinkel SiNNSi von Bedeutung, so daß die Intensitätsverteilung im genannten Bereich vornehmlich durch diesen Winkel bestimmt wird. Die experimentellen Daten schließen spezielle Diederwinkel von 0, 60, 90 und 180° aus, die ebenfalls in die Rechnungen einbezogene Vorgabe der trans-planaren Konfiguration konvergierte bei einem *R*-Wert von 0.085. Schließlich wurden sämtliche Winkel freigegeben, verfeinert und danach teilweise (CSiNC bei 120°) festgehalten. Die abschließenden Verfeinerungen konvergierten bei *R* = 3.2%; die Parameter für dieses Modell sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Für die Germylverbindung II ergab eine vorläufige Normalkoordinatenanalyse mit Hilfe des verbesserten Rechenprogramms MOVIB 7 eine transoide Struktur mit einem Diederwinkel von etwa 20° und einem GeNC-Winkel von etwa 150°—allerdings lagen diesen Kraftkonstantenrechnungen nur sehr grobe Abstandsdaten zu Grunde [44]. Ausgehend von diesen Parametern wurden die 4 Bindungslängen, 3 Valenzwinkel, 2 Torsionswinkel und der Diederwinkel sowie sieben Schwingungsamplituden verfeinert. Die Verfeinerungen konvergierten bei einem *R*-Wert von 3.9% und lieferten die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

In Fig. 1 und 2 sind die radialen Verteilungen (a) und molekularen Intensitäten (b) für die Carbodiimide I und II dargestellt, Figur 3 veranschaulicht die Molekülstruktur von I—sie unterscheidet sich vom Bild der Struktur von II nicht relevant.

Vergleicht man die hier beschriebenen Strukturen mit jenen der Wasserstoffderivate aus der Sicht des "hard-sphere-Modells", so bietet sich folgendes Bild für diese Reihe der Carbodiimide $X_3EN=C=NEX_3$:

EX_3	E-N (pm)	N-C (pm)	ENC (°)	E...C (pm)	E...N (pm)
SiH ₃ [31]	169.6(4)	120.6(5)	150.6(12)	280.9(4)	397.7(6)
SiMe ₃	173.2(3)	121.6(4)	142.0(11)	279.3(8)	394.4(11)
GeH ₃ [41]	181.3(5)	118.4(9)	138.0(5)	280.7(15)	390.6(27)
GeMe ₃	184.0(6)	121.9(5)	131.4(9)	279.9(8)	390.6(10)

In Klammern angegeben ist die Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle.

Die schiebenden Substituenten an Silicium bzw. Germanium bewirken eine Verlängerung der Element-Stickstoffbindung. Dadurch werden auch die Abstände E...C und E...N vergrößert. Es kommt nun zu einer Verkleinerung des ENC-Winkels bis die "hard-sphere-Abstände" wieder erreicht sind.

Trotz dieser überzeugend scheinenden Vergleiche ist aufgrund der vorliegenden, experimentellen Daten eine gesicherte Aussage bezüglich der Struktur der Carbodiimide I und II nicht möglich.

Ergänzende Informationen, durch sorgfältige Auswertung der Peak-Konturen (analog H₃SiNCO [34]) erhofft, werden durch das Zusammenfallen verschiedener, nichtbindender Abstände im selben Peak unzugänglich. Die von den Schwingungsspektren erwarteten Aufschlüsse (gesicherte Festlegung der SiNC-Knickschwingung)

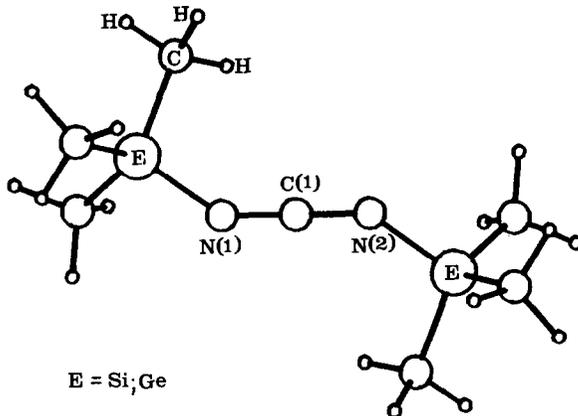


Fig. 3. Die Molekülstruktur von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$.

waren wegen der zufälligen Entartung mit CH_3 - oder/und SiC_3 -Torsionsbewegungen nicht zu erhalten, zumal der fragliche Frequenzbereich aus meßtechnischen Gründen von uns im IR nicht erfaßt werden konnte. Die in Tabelle 2 enthaltenen Parameter beschreiben somit die experimentell in der Gasphase gefundenen Strukturen. Ob es sich hierbei um quasilineare oder gewinkelte Moleküle handelt, können wir nicht entscheiden!

Die vorgestellten Verhältnisse in verwandten Verbindungen, die dabei aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Interpretation experimenteller Daten, sowie die hier beschriebenen Ergebnisse der Gaselektronenbeugung lassen vermuten, daß zumindest Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (I) eine quasilineare Struktur aufweist. Für das Germaniumanaloge (II) favorisieren wir aufgrund der fehlenden Alternanz in den Schwingungsspektren eine gewinkelte, transoide Struktur, wie sie auch in der Gasphase gefunden wurde.

Experimentelles

Für die Synthese von I sind in der Literatur zahlreiche Vorschriften zu finden. Wir stellten die Verbindung durch Umsetzung äquimolarer Mengen an $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ und H_2NCN in siedendem CHCl_3 her. Unterläßt man die von Einholz [45] vorgeschlagene Zugabe katalytischer Mengen an Me_3SiCl , ist für die quantitative Abspaltung von NH_3 zwar ein mehrstündiges Kochen unter Rückfluß erforderlich, das nach fraktionierter Destillation (zweckmäßigerweise über eine Ringspaltkolonne) erhaltene Produkt ist aber von höherer, elementaranalytischer Qualität. Die Ausbeute an I liegt über 90%, falls die Edukte tropfenweise zunächst bei 0 bis 5°C vereinigt und danach sukzessive bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erhitzt werden.

Für die Darstellung von II setzten wir Ag_2NCN in siedendem Benzol mit überschüssigem Me_3GeCl um und reinigten das Produkt (Ausbeute > 85%) durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck. Die Methode stellt eine vereinfachte Abwandlung der Vorschrift von Drake et al. [42] dar, die Me_3GeBr mit PbNCN in geschlossenen Glasampullen mehrere Stunden auf 100°C erhitzten.

II ist eine ölige, farblose und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die bei 71 °C/1–2 Pa siedet und bei etwa 150 °C merkliche Zersetzung zeigt. Zur Vervollständigung der spektroskopischen Daten sind unsere Meßergebnisse nachfolgend angegeben (für NMR-Messungen diente C_6D_6 als Lösungsmittel und interner Standard, die Werte sind aber auf TMS bezogen): 1H -NMR (Bruker WP60): $\delta = 0.43$ ppm, $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Bruker HFX 90): $\delta = 126.6$ ppm. IR (kapillare Schicht, CsBr-Fenster, Perkin–Elmer Gerät, Modell 283, Angaben in cm^{-1}): 2993 m, 2917 m: ν_{as} , $\nu_s(CH_3)$; 2106 sst: $\nu_{as}(NCN)$; 1411 st–m, br: $\delta_{as}(CH_3)$ und $\nu_s(NCN)$; 1250 Sch, 1241 st: $\delta_s(CH_3)$; 860 Sch, 829 sst, 759 m: $\rho(CH_3)$; 659 m, br: $\nu(GeN$ -Gegentakt); 608 st, 570 m: ν_{as} , $\nu_s(GeC_3)$; 528 st, 455 ss: $\delta(NCN)$; 425 ss, Sch: $\nu(GeN$ -Gleichtakt); 238 s–m: $\delta(GeC_3)$.

Raman (flüssige Probe, Coderg PHO Spektrometer, 488 nm-Anregung): 2986 m,dp, 2915 sst,p: ν_{as} , $\nu_s(CH_3)$; 2109 ss: $\nu_{as}(NCN)$; 1410 m,p: $\nu_s(NCN)$ und $\delta_{as}(CH_3)$; 1252 m,p, 1240 Sch,dp: $\delta_s(CH_3)$; 833 s,dp, 762 s,dp: $\rho(CH_3)$; 666 s,br,dp: $\nu(GeN$ -Gegentakt); 611 st–m,dp, 575 sst, p: ν_{as} , $\nu_s(GeC_3)$; 535 ss,dp, 460 Sch: $\delta(NCN)$; 427 st–m,p: $\nu(GeN$ -Gleichtakt); 241 s–m,dp: $\delta(GeC_3)$; 186 st–m, dp: $\delta_s(GeC_3$ -Gleich- und Gegentakt); 160 m,tp: $\delta(CGEn)$.

Die Gasphasenelektronenbeugungs-Experimente wurden an einem Balzers Eldigraph KDG-2 bei ca. 26 °C (I) bzw. 50 °C (II) durchgeführt. Die Registrierung der Beugungsmuster erfolgte mit zwei verschiedenen Kameraabständen (25 und 50 cm), die photometrische Dichtebestimmung der Photoplatten an einem computer-gesteuerten Snoopy Densitometer, die weitere Datenaufarbeitung nach Standardmethoden [46]. Die resultierenden, modifizierten Intensitätskurven erfaßten den Bereich von $s = 17.50$ bis 147.50 nm^{-1} mit einem Datenintervall $s = 1.25\text{ nm}^{-1}$ (50 cm, 6 Photoplatten) und von $s = 27.50$ bis 250.00 nm^{-1} mit einem Datenintervall $s = 2.50\text{ nm}^{-1}$ (25 cm, 6 Photoplatten) für jede der beiden Verbindungen. Die Atomstrefaktoren $f'(s)$ wurden von Schäfer, Yates und Bonham [47] übernommen. Die molekularen Intensitäten wurden vor der Strukturberechnung mit $s/|f'_E(s)| |f'_C(s)|$ E = Si, Ge multipliziert.

Dank

Unser Dank gilt dem Norwegian Research Council for Science and the Humanities (NAVF) für ein Stipendium (A. Hammel) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügig bewilligten Sachmittel.

Literatur

- 1 L. Pauling und M.L. Huggins, Z. Kristallogr., 87 (1934) 205.
- 2 V. Schomaker und D.P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 37.
- 3 L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- 4 M. Veith und H. Bärnighausen, Acta Crystallogr., Sect. B, 30 (1974) 1806.
- 5 R. Blom und A. Haaland, J. Mol. Struct., 128 (1985) 21.
- 6 L.S. Bartell, J. Chem. Educ., 45 (1968) 754.
- 7 A. Almennigen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg und M. Traetteberg, Acta Chem. Scand., 17 (1963) 2455.
- 8 B. Csákvári, Zs. Wagner, P. Gömöry, F.C. Mijlhoff, B. Rozsondai und I. Hargittai, J. Organomet. Chem., 107 (1976) 287.

- 9 C. Glidewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, B. Beagley und S. Cradock, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 315.
- 10 L.V. Vilkov und N.A. Tarasenko, *Zh. Strukt. Khim.*, 10 (1969) 1102.
- 11 C. Glidewell, D.W.H. Rankin und A.G. Robiette, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2935.
- 12 L.S. Khaikin, A.V. Belyakov, G.S. Koptev, A.V. Golubinskii, L.V. Vilkov, N.V. Girbasova, E.T. Bogorodovskii und V.S. Zavgorodnii, *J. Mol. Struct.*, 66 (1980) 191.
- 13 F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1987) S1.
- 14 G. Gundersen, R.A. Mayo und D.W.H. Rankin, *Acta Chem. Scand. (A)*, 38 (1984) 579.
- 15 S. Cradock, E.A.V. Ebsworth, G.D. Meikle und D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 805.
- 16 E.R. Corey, V. Cody, M.D. Glick und L.J. Radonovich, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 1714.
- 17 C.M. Huntley, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *J. Mol. Struct.*, 156 (1987) 103.
- 18 S. Cradock, C.M. Huntley und J.R. Durig, *J. Mol. Struct.*, 127 (1985) 319.
- 19 D.G. Anderson, H.E. Robertson, D.W.H. Rankin und J.D. Wollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 859.
- 20 A.G. Robiette, G.M. Sheldrick und W.S. Sheldrick, *J. Mol. Struct.*, 5 (1970) 423.
- 21 G.M. Sheldrick und R. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 145.
- 22 D.W.H. Rankin, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, W.S. Sheldrick, B.J. Aylett, I.A. Ellis und J.J. Monaghan, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1224.
- 23 M. Dakkouri und H.Z. Oberhammer, *Z. Naturforsch. A*, 27 (1972) 1331; Erratum: 27 (1972) 1864.
- 24 B. Beagley und A.R. Conrad, *Trans. Faraday Soc.*, 66 (1970) 2740.
- 25 C. Glidewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 318.
- 26 D.G. Anderson und D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 779.
- 27 C. Glidewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette und G.M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.*, 4 (1969) 215.
- 28 D.G. Anderson, S. Cradock, C.M. Huntley und D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1193.
- 29 S. Cradock, C.M. Huntley, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 859.
- 30 M.J. Barrow, S. Cradock, E.A.V. Ebsworth und M.M. Harding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 744.
- 31 C. Glidewell und A.G. Robiette, *Chem. Phys. Lett.*, 28 (1974) 290.
- 32 A.J. Blake, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, D.E. Smith und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 91.
- 33 E.E. Astrup, A.M. Bouzga und K.A. Ostoja Starzewski, *J. Mol. Struct.*, 51 (1979) 51.
- 34 C. Glidewell, A.G. Robiette und G.M. Sheldrick, *Chem. Phys. Lett.*, 16 (1972) 526.
- 35 G.M. Sheldrick und R. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) 19.
- 36 W. Airey, C. Glidewell, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick und J.M. Freeman, *J. Mol. Struct.*, 8 (1971) 423.
- 37 W. Airey, C. Glidewell, A.G. Robiette und G.M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.*, 8 (1971) 435.
- 38 R.L. Hilderbrandt und S.H. Bauer, *J. Mol. Struct.*, 3 (1969) 325.
- 39 J.D. Murdoch und D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 748.
- 40 M. Rannenber, H.D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1989) C27.
- 41 J.D. Murdoch, D.W.H. Rankin und B. Beagley, *J. Mol. Struct.*, 31 (1976) 291.
- 42 J.E. Drake, R.T. Hemmings und E. Henderson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 366.
- 43 Y. Morino, *Acta Crystallogr.*, 13 (1960) 1107.
- 44 G. Tatzel, Dissertation Universität Stuttgart, 1983.
- 45 W. Einholz, Dissertation Universität Stuttgart, 1980.
- 46 B. Andersen, H.M. Seip, T.G. Strand und R. Stoelevik, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 3224.
- 47 L. Schäfer, A.C. Yates und R.A. Bonham, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 3055.