

Beryllium-tetrakis-[trimethylsilyl]-diamid — eine Verbindung mit zweibindigem Beryllium¹

Von

H. Bürger, Christine Forker und J. Goubeau

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 11. Februar 1965)

Monomeres $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NBeN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (I) entsteht in 68% Ausb. bei der Reaktion von BeCl_2 -Ätherat mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$. Eigenschaften, IR-, Raman- und ^1H -NMR-Spektren sprechen für einen NBeN-Winkel von 180° . Die SiN- und BeN-Valenzkraftkonstanten werden zu 3,40 bzw. 2,96 mdyn/Å errechnet.

Monomeric I has been prepared (yield 68%) by the reaction of BeCl_2 with $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in ether. Properties, infrared, raman and ^1H -NMR-spectra support a NBeN angle of 180° . SiN and BeN force constants were calculated to be 3,40 and 2,96 mdyn/Å, respectively.

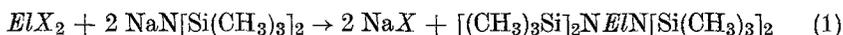
In den Eigenschaften seiner Verbindungen schließt sich Beryllium nicht nur an die höheren Erdalkalimetalle und besonders das Aluminium an, sondern zeigt auch bisweilen eine große Ähnlichkeit mit Zink, Cadmium und Quecksilber. So bevorzugen Be und die Metalle der Zinkgruppe in Komplexen die Koordinationszahl 4.

Während es jedoch leicht gelingt, kovalente, monomere Verbindungen des sp-hybridisierten Zn (z. B. Zinkdialkyle) darzustellen, weicht das Be einer Zweierkoordination aus: seine Dialkyle und Dihalogenide liegen — zumindest in kondensierter Phase — als Brückenkomplexe mit einer KZ von 4 vor, oder sie lagern 2 Lewis-Base-Moleküle, wie Äther oder Amin, an. Nachdem es gelungen war, sowohl von den Elementen der Zinkgruppe²

¹ 9. Mitt. über silylsubstituierte Metallamide; 8. Mitt.: H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, J. Organometall. Chem. 2, 113, (1965).

² H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, J. Organometall. Chem. 2, 113 (1965).

als auch von einer Reihe anderer Übergangsmetalle³ aus Elementhalogeniden ELX_2 und Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid monomere, kovalente, keine Lewis-Basen mehr addierende Bis-(trimethylsilyl)-amide in übersichtlicher Reaktion nach



darzustellen, setzten wir Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid⁴ in Äther auch mit der stöchiometrischen Menge BeCl_2 -Ätherat um und konnten mit einer Ausbeute von 68%



als farblose Flüssigkeit durch Vakuumdestillation abtrennen. Ihre physikalischen Eigenschaften wurden wie folgt ermittelt:

Sdp.₃ 110°, Schmp. — 3 bis — 1°, n_D^{20} 1,4369, d_4^{20} 0,8249.

Mit Wasser oder an feuchter Luft hydrolysiert I zu $\text{Be}(\text{OH})_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$, gegen O_2 ist es beständig. In organischen Lösungsmitteln liegt es monomer vor, mit starken Donormolekülen bildet es keine Komplexe. Seine chemischen Eigenschaften schließen sich eng an die der Zinkverbindung an.

Strukturuntersuchungen

Da Verbindungen des linear hybridisierten Be in kondensierter Phase bisher nicht aufgefunden wurden und Be—N-Bindungen nur an Koordinationspolymeren untersucht werden konnten, erschien eine sorgfältige spektroskopische Untersuchung angebracht.

Das Protonenresonanzspektrum (bei 60 MHz) von I gibt nur 1 Signal bei $\delta = -2$ Hz (Niedrigfeld); die Kopplungskonstanten betragen J_1 $^1\text{H}^{13}\text{C}$ 119 Hz, J_2 $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ 6,8 Hz. In der analogen Zinkverbindung liegen diese Kenngrößen bei $\delta = -2$ Hz, $J_1 = 116$ Hz, $J_2 = 7$ Hz².

In den an der reinen Flüssigkeit vermessenen Infrarot- und Ramanpektren wurden folgende Absorptionsbanden bzw. Streulinien gefunden:

IR	Raman	Zuordnung
2945 st	2955 sst	νCH
2900 m	2900 sst	
1445 s	1440 m	δCH ₃
1405 s	1410 s	
1252 sst	1260 s	

³ H. Bürger, Proceed. 8th I.C.C.C. Wien 1964, S. 171.

⁴ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

IR	Raman	Zuordnung
1325 sst	—	$\nu_{as} \text{NBeN}$
958 sst	—	$\nu_{as} \text{SiNSi}$
863 sst	840 s } 753 m }	ρCH_3
835 sst		
755 m		
678 m	682 m	$\nu_{as} \text{SiC}_3$
—	638 sst	$\nu_s \text{SiNSi}$ i.p.
618 st	—	$\nu_s \text{SiC}_3$
546 st	—	$\nu_s \text{SiNSi}$ o.p.
402 sst	400 st	$\nu_s \text{NBeN}$
		δNBeN
351 ss	350 s } 240 m }	$\delta, \rho \text{SiC}_3$
323 ss		
	188 st	δSiNSi

Die lagekonstanten $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppenschwingungen lassen sich aus den Spektren leicht eliminieren, und als Schwingungen des $\text{Si}_2\text{NBeNSi}_2$ -Gerüsts bleiben 1325, 958, 638, 546, 400/402 und 188 cm^{-1} übrig. Für eine D_{2d} -Symmetrie des Gerüsts (NBeN linear, Si_2NBe planar, beide Si_2N -Ebenen 90° gegeneinander verdreht) erwartet man folgende Schwingungen:

3 A_1	p, ia	$\nu_s \text{ SiNSi}$	ν_1
		$\nu_s \text{ NBeN}$	ν_2
		$\delta_s \text{ SiNSi}$	ν_3
1 B_1	dp, ia	τ	ν_4
3 B_2	dp, a	$\nu_{as} \text{ NBeN}$	ν_5
		$\nu_s \text{ SiNSi}$ o. p.	ν_6
		$\delta_{as} \text{ SiNSi}$	ν_7
4 E	dp, a	$\nu_{as} \text{ SiNSi}$	ν_8
		$\delta \text{ NBeN}$	ν_9
		$\rho \text{ SiNSi}$	ν_{10}
		$\gamma \text{ SiNSi}$	ν_{11}

Bei der Zuordnung der Schwingungsspektren spricht die Einhaltung des Alternativverbotes (ν_5, ν_6, ν_8) für ein totalplanares D_{2h} -Modell, andererseits die ausbleibende Aufspaltung von ν_8 und ν_9 für die D_{2d} -Form, so daß beide spektroskopisch nahe verwandten Formen gleich wahrscheinlich sind.

ν_2 tritt in der Reihe Zn—Cd—Hg praktisch unbeeinflusst von der EI -Masse bei 400 cm^{-1} auf². Deshalb belegen wir ν_1 — ν_3 mit den starken Ramanlinien 638—400—188.

ν_4 wurde nicht beobachtet. ν_5 ist mit Sicherheit 1325, ν_6 546; für ν_7 wird der Wert von ν_3 (188) übernommen.

ν_{as} SiNSi (ν_8) wurde bisher in einer Vielzahl von SiNSi-Verbindungen als starke IR-Bande bei 900—1000 cm^{-1} gefunden; 958 erscheint damit für ν_8 gesichert. Die starke IR-Bande bei 402 cm^{-1} fehlt in den Disilylamiden der Zinkgruppe und legt es nahe, daß es sich bei 402 (IR) und 400 (R) um eine zufällige Entartung handelt. Wegen der geringen Masse des Be-Atoms ist eine der hohen Frequenz der ν_{as} bei 1325 entsprechende δ NBeN bei 402 cm^{-1} durchaus plausibel. ν_{10} und ν_{11} liegen zu tief, um beobachtet werden zu können. Sie werden für die Berechnung der Kraftkonstanten zu 200 bzw. 90 cm^{-1} abgeschätzt. Ihre Werte sind auf die Größe der Valenzkraftkonstanten praktisch ohne Einfluß.

Das linienarme Spektrum sowie die bei den Gerüstschwingungen ausbleibende Koinzidenz von IR-Banden und Ramanlinien legen es nahe, im I einen NBeN-Winkel von 180° anzunehmen. Die in der Tat etwas ungewöhnliche „normale“ sp-Hybridisierung des Be wird durch das komplexchemische Verhalten (mit Äther keine Adduktbildung wie bei der analogen Mg-Verbindung⁵), das monomere Vorliegen von I in organischen Lösungsmitteln sowie die große chemische und physikalische Ähnlichkeit mit der analogen Zink-Verbindung gestützt und steht mit der aus Kraftkonstantenrechnungen ermittelten BeN-Einfachbindung im Einklang.

Die Berechnung der BeN- und SiN-Valenzkraftkonstanten

Zur Ermittlung der BeN- und SiN-Valenzkraftkonstanten aus den A_1 -, B_2 - und E-Schwingungen wurden die für die Verbindungen der Zinkgruppe aufgestellten FG-Matrizen und Rechenverfahren² übernommen; als SiNSi-Winkel wurde 130° angenommen, der Be—N-Abstand mit 1,65, der Si—N-Abstand mit 1,72 Å eingesetzt.

Die Auswertung der Ergebnisse ergibt die folgenden Valenzkraftkonstanten

$$f \text{ BeN } 2,957 \qquad f \text{ SiN } 3,395$$

sowie Wechselwirkungskonstanten

$$f \text{ BeN/BeN}' - 0,493 \qquad f \text{ SiN/Si}'\text{N} - 0,100 \qquad f \text{ SiN/Si}'\text{N}' 0,038,$$

jeweils in $\text{mdyn}/\text{Å}$.

Für die Si—N-Bindung ist der erhaltene Kraftkonstantensatz durchaus befriedigend und spricht je nach Wahl der Einfachbindungskraftkonstante (Siebert 3,26, Gordy 2,92) für einen Doppelbindungsanteil der SiN-Bindung von 4—16%. In den Disilylamiden der Zinkgruppe lag f SiN um 3,7 $\text{mdyn}/\text{Å}$. Die zu nahezu —0,5 $\text{mdyn}/\text{Å}$ gefundene BeN-Wechselwirkungskon-

⁵ U. Wannagat und H. Kuckertz, Angew. Chem. 75, 95 (1963).

stante läßt darauf schließen, daß ν_2 durch Kopplung mit der gleichrassigen ν_1 geschwächt auftritt; diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß ν_1 und ν_2 unabhängig von der Masse des Zentralatoms (ob Be oder Hg) stets um den Betrag von 240 cm^{-1} voneinander getrennt gefunden werden. Die demzufolge als untere Grenze für die BeN-Kraftkonstante anzusetzenden $2,957\text{ mdyn/\AA}$ liegen genau zwischen den nach *Siebert* (3, 15) bzw. *Gordy* (2, 73) berechneten Werten für die BeN-Einfachbindung.

Experimentelles

0,08 Mol BeCl_2 -Ätherat (aus 0,72 g Be-Pulver in Äther durch Einleiten von HCl dargestellt⁶) wurden zu einer Lösung von 30 g $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in 100 ml Äther zugetropft, nach kurzem Rückflußerhitzen vom NaCl abfiltriert und fraktioniert destilliert. Bei $110^\circ/3$ Torr gingen 18 g (68%) farbloses I über.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{BeN}_2\text{Si}_4$ (329,78). Ber. C 43,70, H 11,00, Be 2,73, N 8,49, Si 34,07.
Gef. C 43,98, H 11,17, Be 2,50, N 8,52, Si 32,20.
Molgew. 307.

Die Analysenwerte erhielten wir nach den in² angegebenen Verfahren, Be wurde gravimetrisch als BeO bestimmt.

Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-21-Gerät im NaCl- und CsBr-Bereich aufgenommen, das Raman-Spektrum mit einem Cary 81 von der in eine 7 mm Flüssigkeitsküvette eindestillierten Substanz registriert, das Protonenresonanzspektrum mit einem Varian A 60-Gerät ermittelt.

Wir danken Herrn Dr. *P. Geymayer* (Cambridge/Mass.) für die Aufnahme des NMR-Spektrums, dem Recheninstitut der T. H. Stuttgart für die Benutzung der Rechenanlage, dem Wirtschaftsministerium sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung und ein Stipendium an *H. B.*

⁶ *N. Y. Turova, A. V. Novoselova und K. N. Semenenko, J. Neorg. Chim. (USSR) 1959, 550.*