

Die Schwingungsspektren von Trimethylsilyl-alkyl- bzw. -phenyl-aminen

Von

Hans Bürger und Ulrich Goetze

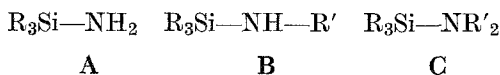
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Braunschweig

(Eingegangen am 20. Juli 1967)

Die Infrarot- und die Raman-Spektren der Silylamine $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und C_6H_5) sowie der analogen N-deutერიerten Verbindungen werden mitgeteilt und analysiert. Starke Kopplungen führen zu einer Mischung von νSiN bei etwa 700 cm^{-1} mit anderen Schwingungen des $\text{C}_3\text{Si}-\text{NHR}'$ -Skelettes.

The Infrared and Raman spectra of the silylamino compounds $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, and C_6H_5) and the analogous N-deuterated species are reported and assigned. The SiN stretching mode at about 700 cm^{-1} is strongly coupled with other vibrations of the molecules.

Im Gegensatz zu den Trialkylsilylaminen **A**^{1, 2} und Trialkylsilyldialkylaminen **C**^{3, 4} sind die Schwingungsspektren der zwischen **A** und **C**



einzuordnenden Trialkylsilyl-monoalkyl- bzw. -aryl-amine **B** noch nicht vollständig untersucht und ausgedeutet worden. Besonders die SiN -

¹ A. Marchand, M. T. Forel, F. Metras und J. Valade, J. Chim. phys. **1964**, 343.

² H. Bürger, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 11 (1965).

³ J. Goubeau und J. Jiménez-Barberá, Z. anorg. allgem. Chem. **303**, 217 (1960). Auf S. 226 sind die Sdp. für $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ miteinander zu vertauschen.

⁴ H. Bürger und W. Sawodny, Spectrochim. Acta **23 A**, 2827 (1967).

Valenzschwingung, deren Lage häufig zu Aussagen über die Elektronenverteilung in der SiN-Bindung herangezogen wird, konnte bisher nicht zweifelsfrei festgelegt werden. Wohl hatten *Randall, Ellner* und *Zuckerman*⁵ auf Grund der Verschiebung einer im $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{14}\text{NHC}_6\text{H}_5$ bei 899 cm^{-1} gelegenen IR-Bande auf 890 cm^{-1} in der ^{15}N -Verbindung diese als νSiN angesprochen und damit eine frühere, durch Vergleich von Spektren mehrerer Silylphenylamine getroffene Zuordnung⁶ bestätigt; dieser Zuordnung für das Trimethylsilylanilin steht jedoch eine Interpretation des $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$ -Spektrums gegenüber, die 866 (IR) und 598 (Raman) als Valenzschwingungen des NSiC_3 -Gerüsts vorsieht⁸.

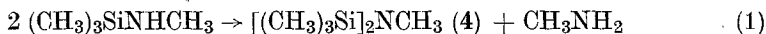
Nachdem sich gezeigt hatte, daß einerseits innere Schwingungen der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in $\text{X}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3$) mit νSiN koppeln⁴, andererseits in $\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}$ -Skeletten eine Mischung von $\delta(\text{Si})\text{NH}$ mit $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ auftritt², befürchteten wir, daß in Verbindungen vom Typ **B** νSiN sowohl von NH- als auch inneren R'-Schwingungen stark beeinflußt wird. Wie unsere experimentellen Befunde zeigen werden, tritt tatsächlich eine solche Kopplung auf und greift — unerwartet — sogar auf das C_3Si -Skelett über. Sie führen damit zu dem Schluß, daß mehrere Schwingungen u. a. νSiN -Charakter tragen und folglich keine einzelne kühn als „ νSiN “ bezeichnet werden darf.

Modellsubstanzen

Unsere spektroskopischen Untersuchungen griffen auf folgende einfache Trimethylsilyl-alkyl- bzw. aryl-amine zurück:

$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$	1 a	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNDC}_3\text{H}_5$	1 b
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_2\text{H}_5$	2 a	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNDC}_2\text{H}_5$	2 b
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_6\text{H}_5$	3 a	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNDC}_6\text{H}_5$	3 b

Während die Darstellung von **2 a**⁷ und **3 a**⁸ aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ unproblematisch ist, bereitet die Isolierung von einwandfreiem Trimethylsilyl-methylamin (**1 a**) Schwierigkeiten, weil bereits Spuren Methylammoniumchlorid eine Kondensation nach



katalysieren. Darüber hinaus ist **1 a** ungewöhnlich hydrolyseempfindlich.

⁵ *E. W. Randall, J. J. Ellner* und *J. J. Zuckerman*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 109 (1965).

⁶ *U. Wannagat, C. Krüger* und *H. Niederprüm*, Z. anorg. allgem. Chem. **314**, 80 (1962).

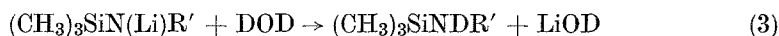
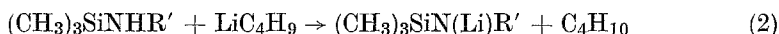
⁷ *R. O. Sauer* und *R. H. Hasek*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 (1961).

⁸ *H. H. Anderson*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5802 (1951).

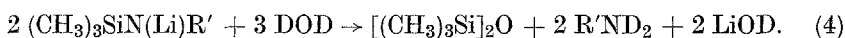
⁹ *O. J. Scherer* und *M. Schmidt*, J. Organomet. Chem. **3**, 156 (1965).

In der Tat bedurfte es wiederholter sorgfältiger Trennoperationen, um disilanzanfreies, über mehr als 3 Monate unverändert haltbares **1 a** zu erhalten. Dieses zeigt dann weder die auf **4** zurückgehende starke IR-Bande bei 909 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$) noch eine Raman-Linie bei etwa 500 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{SiNSi}$), die offensichtlich auch in dem früher beschriebenen Spektrum beobachtet wurde³.

Die Darstellung der für eine sinnvolle Deutung der Spektren erforderlichen N-deuterierten Verbindungen **1 b**—**3 b** gelang über die partielle Deuterolyse der aus **1 a**—**3 a** und LiC_4H_9 bereiteten N-Lithium-Verbindungen^{6, 9} in Diglyme (Glykoldimethyläther) als Lösungsmittel:

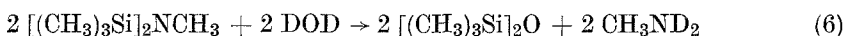
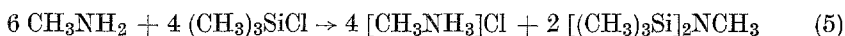


Geeignete Reaktionsbedingungen und ein Unterschluß an DOD unterdrückten weitgehend die Bildung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ nach

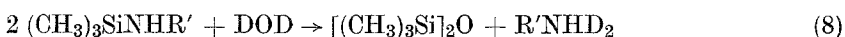


Nach mehrfacher Destillation über eine Drehbandkolonne erhielten wir die, wie das ^1H -KMR- und IR-Spektrum bewies, disiloxanfreien Produkte **1 b**, **2 b** und **3 b**.

Daneben zeigte sich noch ein zweiter Weg zur Darstellung von **1 b** gangbar, allerdings schon von der Mengenbilanz her der Reaktionsfolge (2)/(3) unterlegen:



Wegen des leichten Zerfalls der Substanzen nach



scheidet die Austauschdeuterierung als Syntheseweg aus.

Schwingungsspektren

Die Tab. 1, 2 und 3 geben die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen **1 a** und **1 b**, **2 a** und **2 b** sowie **3 a** und **3 b** wieder. Wir haben alle IR-Spektren zwischen 4000 und 200, einige zusätzlich bis 70 cm^{-1} aufgenommen. Bei der vorliegenden Substanzklasse ist der Informationsgehalt der IR-Spektren $< 200\text{ cm}^{-1}$ allerdings gering.

Methyl-trimethylsilyl-amin

Die an den reinen Flüssigkeiten aufgenommenen, in Tab. 1 zusammengefaßten IR- und Raman-Spektren von **1 a** und **1 b** wurden durch die Goubeauschen Messungen³ sowie durch ein Gasspektrum von **1 a** ergänzt.

Tabelle 1. Infrarot- und Raman-Spektren von Trimethylsilyl-methylamin und N-Deutero-trimethylsilyl-methylamin

IR gas	Trimethylsilylmethylamin (1a)			Trimethylsilyl-methyl-amin-d ₁ (1b)			Zuordnung
	IR flüssig	IR ³	Raman	Raman ³	IR flüssig	Raman	
3452 m	3432 w	3422 w	3420 m	3422 2	2545 w	2539 w	ν NH (ND)
2968 vs	2961 vs	2956 s	2955 vs	2956 5	2962 vs	2952 vs	
2910 s	2900 s	2896 m	2896 vs	2896 10	2903 s	2894 vs	ν CH ₃
					2833 w		
2820 m	2812 m	2809 m	2808 s	2909 10	2811 m	2807 vs	
1440 w	1438 vw	1430 w	1429 m		1435 w	1429 w	δ NCH ₃
			1410 m	1414 1,5	1405 vw	1413 w	δ _{as} SiCH ₃
					1387 vw		δ NCH ₃
1380 m	1375 m	1374 m			1238 ssh		δ (Si ₂ C)-
1261 sh					1275 wsh		NH(D)
1256 vs	1252 vs	1251 s	1255 m	1251 0,7	1250 vs	1255 w	δ _s SiCH ₃
1192 vw	1192 vw			1124 0,3		1138 vw	
1109 vs	1104 vs	1101 s	1100 w	1101 0,3	1102 vs	1100 vw	ν CN
	1072 *						
	911 *				909 *		
873 vs	872 vs	866 s	868 vw	866 0,1	867 vs	869 vw	} ρ (Si)CH ₃
844 vs	842 vs	836 vs	839 w	836 0,7	838 vvs	834 w	
760 m	766 m	758 m	750 vw	758 0,1	765 s	757 vw	
718 vvw	720 w		716 vw		749 s		
688 w	684 m	679 w	685 m	679 1,4	703 m	691 wtp	ν SiN
	620 *	619 w					(s. Text)
					687 s	680 wtp	ν _{as} SiC ₃
					621 *		
			601 vvs	598 10		593 vvsp	ν _s SiC ₃
				498 0,3			
			349 vw			347 vw	δ SiNC
	344 *	332 m		332 0,2	334 *		
	308 s				299 s		
	296 s	293 m	283 vw	282 0,1	277 w		δ CSiN
		282 sh					
	248 s		243 w		248 m	243 w	} δ SiC ₃
			216 m	205 3		211 mbtp	
			170 w	162 0,1		168 vw	
			150 vw				

Zumindest in allen stärkeren IR-Banden und Raman-Linien besteht eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden Untersuchungen, wobei bemerkt werden muß, daß das (CH₃)₃SiNHCH₃ ursprünglich nur zu Vergleichszwecken und mit weniger leistungsfähigen Spektrographen vermessen wurde³.

Das Gasspektrum von **1 a** ist weitgehend identisch mit dem Flüssigkeitspektrum. Dies gilt ebenfalls für **1 b**. Ob die im Gasspektrum ausbleibende

Aufspaltung der Bande bei 760 cm^{-1} $\rho(\text{Si})\text{CH}_3$ rein zufällig ist oder auf eine mögliche Aufhebung der Rotationsbehinderung um die SiN-Achse zurückgeht, sei dahingestellt.

All jene Banden, deren Intensität schwankte und die durch größte Sorgfalt beim Präparieren völlig zum Verschwinden gebracht werden konnten, sind mit einem Stern versehen. Sie gehen auf die Verunreinigung **4** und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ zurück. Bezeichnenderweise treten im Raman-Spektrum Linien dieser Verunreinigungen nicht auf.

Die Zuordnung der Schwingungsspektren (s. Tab. 1) läßt sich in erster Näherung getrennt nach Si(CH₃)₃- bzw. SiNDC₃-Gruppierung vornehmen. Allerdings zeigt der Vergleich von **1 a** mit **1 b**, daß die N-Deuterierung neben νSiC_3 (s. unten) auch $\rho(\text{Si})\text{CH}_3$ [$872 \rightarrow 867$, $842 \rightarrow 838\text{ cm}^{-1}$] beeinflusst. Eine ähnliche Anfälligkeit von $\rho(\text{Si})\text{CH}_3$ gegen eine Deuterierung am Si-Atom wurde schon früher bei $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}/(\text{CH}_3)_3\text{SiD}$ beobachtet¹⁰.

Von den beiden möglichen (C, Si)NH-Deformationen des offensichtlich ebenen CNHSi-Skelettes [SiNC-Winkel $130 \pm 5^\circ$ ¹¹] ist 1375 cm^{-1} sicherlich die In-der-Ebene-Schwingung. Sie wird durch Deuterierung auf 1238 cm^{-1} verschoben und tritt als langwellige ausgeprägte Schulter der sehr intensiven $\delta_s(\text{Si})\text{CH}_3$ auf. γNH ließ sich ebenso wie beim $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ nicht sicher identifizieren.

Die SiN-Valenzschwingung erwartet man zwischen $828[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2]^2$ und $585\text{ cm}^{-1}[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2]^4$. Sie liegt damit im Bereich der beiden SiC₃-Valenzschwingungen, die gewöhnlich lagekonstant bei $620(\nu_s\text{SiC}_3)$ und $690\text{ cm}^{-1}(\nu_{as}\text{SiC}_3)$ auftreten.

Die N-Deuterierung deckt auf, daß in **1 a** eine Mischung von νSiN [bei welcher der Wasserstoff den Bewegungen des N-Atoms folgt] mit einer SiC₃-Valenzschwingung (wohl $\nu_s\text{SiC}_3$) auftritt: sowohl 720 (IR) als auch 601 (Raman) werden auf 703 bzw. 593 cm^{-1} verschoben. $684(\nu_{as}\text{SiC}_3)$ bleibt dagegen lagekonstant.

Aus den Spektren kann also gefolgert werden, daß im speziellen Fall von **1 a** und **1 b** keine charakteristische SiN-Valenzschwingung auftritt, sondern eine Verteilung auf 720 und 601 (bzw. 703 und 593 cm^{-1} in **1 b**) angenommen werden muß. Hierbei entspricht die stärkere Verschiebung der 720 cm^{-1} -Bande einem größeren Anteil an νSiN .

Von den summarisch zugeordneten CNSiC₃-Deformationsschwingungen werden durch die Deuterierung $308/296\text{ cm}^{-1}$ beeinflusst. Sie sind demzufolge mit δCSiN [große Amplituden der (NH)-Gruppe] verknüpft.

¹⁰ D. F. Ball, P. L. Goggin, D. C. McKean und L. A. Woodward, Spectrochim. Acta **16**, 1358 (1960).

¹¹ W. R. Roper und C. J. Wilkins, Trans. Faraday Soc. **58**, 1686 (1962).

Tabelle 2. Infrarot- und Raman-Spektren von Trimethylsilyl-äthylamin und N-Deutero-trimethylsilyl-äthylamin

$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_2\text{H}_5$ (2 a)		$(\text{CH}_3)_3\text{SiNDC}_2\text{H}_5$ (2 b)		Zuordnung
IR flüssig	Raman	IR flüssig	Raman	
3418 w	3423 m	2534 w	2532 m	ν NH, ND
2962 vs	2961 vs	2968 vs	2958 vs	
2900 m	2902 vs	2912 m	2899 vs	ν CH ₃ , CH ₂
2874 m	2876 m	2884 m	2870 m	
		1616 vw		
1486 vw	1480 m	1310 vw	1311 m	NC ₂ H ₅ , s. Text
1452 w	1455 s	1456 w	1449 s	NC ₂ H ₅
	1414 m	1410 vw	1410 m	δ_{as} SiCH ₃
1400 s		1204 s	1200 vw	δ (C, Si)NH(D)
verdeckt		1377 m		NC ₂ H ₅
		1357 m		NC ₂ H ₅
1250 vs	1262 m	1251 vs	1256 m	δ_{s} SiCH ₃
1131 vs	1133 w	1124 vs	1122 w	NC ₂ H ₅ (ν CN)
1063 s	1072 wp	1060 s	1073 w	NC ₂ H ₅
			1039 vvw	
934 s	932 wdp	971 m	969 wb	NC ₂ H ₅
867 vs	867 vwdp	864 vs	868 vw	} ρ (Si)CH ₃
841 vvs		840 vvs	836 w	
758 s		759 s		
747 m	748 vwdp	747 m	747 vw	
685 mb	687 sbdp	702 m	685 sb	} ν_{as} SiC ₃ + ν SiN
		685 m	663 sh	
	609 vsp		601 vs	ν_{s} SiC ₃
		432 vwb		
	377 vw		351 vw	δ NCC
267 s		276 mb		} δ NSiC ₃
242 s	235 msh	248 mb		
221 w	209 sb		207 sb	
		195 vwb		

Äthyl-trimethylsilyl-amin

Das Schwingungsspektrum des homologen Äthyl-trimethylsilylamins (Tab. 2) zeigt bei der N-Deuterierung ein komplexeres Verhalten als das der N-Methyl-Verbindung. Neben der langwelligen Verschiebung von ν NH fällt auf, daß im Bereich der (C, Si)NH-Deformationsschwingungen zwei Banden (1480 und 1400 cm^{-1} in **2 a**) zu kleineren Wellenzahlen hin wandern. 1400 cm^{-1} entspricht wohl der 1375 cm^{-1} -Bande in **1 a**. Die 1480 cm^{-1} -Ramanlinie könnte eine mit δ (C, Si)NH gekoppelte HCH-Deformationsschwingung der Äthylgruppe sein. Allgemein bewirkt die N-Deuterierung erhebliche Änderungen im Schwingungsverhalten der NC₂H₅-Gruppe. So sinkt 1131 (ν CN) auf 1124 ab, und die [gegen die Erwartung] kurzwellige Verschiebung der NC₂H₅-Schwingung bei

934 cm^{-1} ($\nu/\nu' = 0,962$) bestätigt diese Feststellungen. Eine Beeinflussung der ρ (Si)CH₃-Schwingungen wie in **1 a** tritt nicht auf.

Dagegen ändern sich [wie in **1 a** nach **1 b**] die Spektren im Bereich zwischen 600 und 700 cm^{-1} . Wiederum läßt sich keine charakteristische SiN-Valenzschwingung auffinden, sondern es gelten offensichtlich die gleichen Zusammenhänge wie in **1 a** und **1 b**. Besonders in diesem Bereich wird die Interpretation der Spektren durch teilweise breite, aus mehreren Komponenten zusammengesetzte Banden erschwert. Aus diesem Grunde wurde auch auf eine detaillierte Zuordnung aller Banden verzichtet.

Phenyl-trimethylsilyl-amin

Tab. 3 gibt die IR- und Raman-Spektren des Trimethylsilylanilins (**3 a**) und der entsprechenden N-Deutero-Verbindung (**3 b**) wieder. Ein von Krüger 1960 aufgenommenes IR-Spektrum von **3 a**¹², dessen Original [NaCl-Bereich] uns vorlag, stimmt prinzipiell mit den eigenen Messungen überein. Für die Zuordnung der inneren NC₆H₅-Schwingungen erwies sich die Analyse des Anilinspektrums von Evans¹³, ergänzt durch Isotopendaten von Tsuboi¹⁴, als nützliche Basis. Deshalb ist auch die von C_s-Symmetrie ausgehende Evanssche Benennung übernommen worden. Die inneren Schwingungen der (CH₃)₃Si-Gruppe > 800 cm^{-1} zeigen in **3 a** und **3 b** keine Unregelmäßigkeiten.

Zwischen 600 und 750 cm^{-1} scheinen mehrere zufällige Entartungen vorzuliegen. 606 und 622 treten im Raman-Spektrum von **3 a** als starke Linien mit kleinen Depolarisationsgraden auf, wie sie für Ringdeformationen gewöhnlich nicht gefunden werden. Ihre Lage relativ zueinander ändert sich bei der N-Deuterierung um $2 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Eine von ihnen, wahrscheinlich 622, ist mit großer Sicherheit $\nu_s\text{SiC}_3$, unter der zusätzlich δ Ring a" liegt. Die starken IR-Banden bei 694 und 755 cm^{-1} gehen auf δ Ring o. p. a' und δ CH a" zurück. Eine mit der Ringdeformation bei 694 cm^{-1} verknüpfte Raman-Linie wird in Phenylderivaten gewöhnlich nicht beobachtet, so daß wir annehmen, daß sie auf die an dieser Stelle erwartete $\nu_{as}\text{SiC}_3$ zurückgeht.

Schwingungen der C_{ar}-NH-Si-Gruppierung

Neben der zweifelsfrei zuzuordnenden ν NH läßt sich auch die in **3 a** bei 1386 cm^{-1} gelegene δ (C, Si)NH über ihre Verschiebung auf 1095 cm^{-1} erkennen. 1297 dürfte in erster Linie ν CN sein, wie es auch das Spektrum der ¹⁵N-Verbindung nahelegt⁵. Anders als die ¹⁵N-Substitution ist die

¹² C. Krüger, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1961).

¹³ J. C. Evans, Spectrochim. Acta **16**, 428 (1960).

¹⁴ M. Tsuboi, Spectrochim. Acta **16**, 505 (1960).

¹⁵ D. Hadži und M. Škerbljak, J. chem. Soc. **1957**, 843.

Tabelle 3. Infrarot- und Raman-Spektren von Trimethylsilyl-anilin und N-Deutero-trimethylsilyl-anilin

(CH ₃) ₃ SiNHC ₆ H ₅ (3a)		(CH ₃) ₃ SiNDC ₆ H ₅ (3b)		Zuordnung
IR flüssig	Raman	IR flüssig	Raman	
	3398 m	2592 vw	2587 vw	ν NH, ND
3394 m	3385 m	2512 s	2514 s	
			3198 vw	ν CH a''
			3151 vw	
3088 w		3088		a'
	3072 sh		sh	a'
	3055 vvs		3052 vvs	a''
3041 m		3032 m		a'
3016 w		3008 w		a''
2963 s	2959 vvs	2961 s	2959 vvs	ν _{as} CH ₃
2908 w	2898 vvs	2903 m	2898 vvs	ν _s CH ₃
1944 vw		1951 vvw		
1604 vs	1600 vs	1605 vs	1600 vvs	ν ring a'
1590 sh		1582 m		ν ring a''
1504 vs	1498 wp	1501 vs	1498 w	ν ring a'
1481 s	1474 w(p)	1460 m	1455 w	ν ring a''
	1412 w	1417 w	1415 w	δ _{as} CH ₃
1386 vs	1382 wp	1043 vs	verdeckt	δ (C, Si)NH(D)
1339 w	1335 vw	1342 w	1339 w	δ CH i.p. a''
		1302 sh		ν ring a''
1297 vs	1290 vsp	1294 vs	1290 vs	a' X-empf. [ν CN]
1265 m	1263 wp	1265 sh	1262 w	
1255 vs		1255 vs		δ _s CH ₃
1242 sh	1235 wp	1114 w	1108 vw	δ CNH(D)Si
1183 m	1178 mp	1182 m	1178 m	δ CH i.p. a'
1159 w	1151 s	1156 w	1152 s	δ CH i.p. a''
1078 m	1074 vw	1091 m	1086 w	δ CH i.p. a''
1042 wsh				
1032 m	1027 vsp	1020 m	1029 vsb	δ CH i.p. a'
998 m	994 vvsp	997 m	993 vvs	ν ring a'
874 m	939 vvw	972 vw	939 vvw	} δ CH o.p. a', a'', a''
906 vs	896 w	862 vs	859 m	
847 vs	843 mp	843 vs	826 s	} ρ CH ₃
	816 vw		814 s	
				a' X-empf.
778 w	776 vw	776 w	774 w	} δ CH o.p. a'', ρ CH ₃
755 vs	747 m	755 vs	743 m	
719 w	716 wp	700 sh		} ν SiN
694 vs	692 m	694 vs	692 mb	
623 m	622 sp	624 m	622 s	ν _{as} SiC ₃ , δ ring o.p. a'
613 vw	606 sp	608 vw	604 s	ν _s SiC ₃
563 w	555 w w	554 w	551 w	δ ring i.p. a''
518 w	510 vw	514 m	512 vw	X-empf. i.p. a'
435 mvb		337 mb		o.p. a'
	410 vw		410 vw	[δ (Si, C)NH (D)]
				δ ring o.p. a''

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_6\text{H}_5$ (3a)		$(\text{CH}_3)_3\text{SiNDC}_6\text{H}_5$ (3b)		Zuordnung
IR flüssig	Raman	IR flüssig	Raman	
367 m	365 mp	366 m	363 m	} δ NSiC ₃
299 m	296 w		280 w	
259 m	256 w	260 m	257 w	} X-empf. o.p. a'
225 w	224 s	226 w	223 s	
187 mb	200 m		200 m	δ NSiC ₃

N-Deuterierung ohne Einfluß auf die Lage dieser Schwingung. An sich erwartet man als Folge der N-Deuterierung wie bei Alkylphenylaminen ein Ansteigen dieser Schwingung¹⁵. Daß es nicht dazu kommt, hängt wohl damit zusammen, daß einige andere, ebenfalls mit ν CN gekoppelte Schwingungen, deutlich absinken und die in ihrer Richtung sich umkehrende Beeinflussung durch δ (C, Si)NH kompensieren:

3a		3b
1481	—————→	1460
1386	———\———→	
1297	—————→	1294
1078	—————→	1091
	—————\———→	1043
906	—————→	862
719	—————→	700
606	—————→	604

Zu diesen Schwingungen gehört auch die bei 906 cm^{-1} gelegene, auf Grund ihrer ¹⁵N-Verschiebung als ν SiN angesprochene starke IR-Bande. Daß sie durch N-Deuterierung stärker verschoben wird als durch ¹⁵N-Substitution, schließt aus, daß es sich um eine ungekoppelte SiN-Valenzschwingung handelt. Weiterhin sprechen der hohe Depolarisationsgrad der Raman-Linie sowie die Tatsache, daß im $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ bei 905 cm^{-1} eine völlig analoge Bande auftritt⁶, die zudem $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ (970 cm^{-1}) benachbart ist, gegen eine solche Zuordnung.

Wir glauben, daß es sich bei dieser Bande hauptsächlich um eine mit der $\text{C}_{\text{ar}}\text{NHSi}$ -Einheit koppelnde innere Schwingung der $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ -Gruppe handelt. Sie trägt damit selbstverständlich auch partiellen SiN-Charakter. Von den neben 622 auftretenden polarisierten Raman-Linien bei 719 bzw. 606 cm^{-1} sehen wir, nicht zuletzt in Analogie zu **1 a** und **2 a**, die kürzerwellige als eine ν SiN am ehesten entsprechende Schwingung an und ordnen 606 einer Ringdeformation zu.

Die Spektren aller drei Trimethylsilylamine **1 a**, **2 a** und **3 a** deuten folglich darauf hin, daß in der Verbindungsklasse **B** die SiN-Valenzschwingung als mittelstarke Raman-Linie und schwache IR-Bande auftritt und mit den übrigen Schwingungen des CNHSi-Skelettes stark koppelt. Sie liegt damit sowohl von der Lage als auch der Intensität her zwischen den analogen Schwingungen in **A** und **C**:

A	> 800 cm ⁻¹	Ra w p	IR vs
B	~ 700 cm ⁻¹	Ra w-s (p)	IR w
C	~ 600 cm ⁻¹	Ra vs p	IR —

Als wesentliche Erkenntnis muß festgehalten werden, daß die Schwingungsspektren der untersuchten Silylamine zumindest innerhalb des CNHSi-Skelettes starke Kopplungen erkennen lassen, die eine „zweifelsfreie“ Zuordnung einer SiN-Valenzschwingung unmöglich machen. Darüber hinaus ist zu erkennen, daß gerade bei Alkyl- bzw. Dialkylaminosilanen das Raman-Spektrum der erfolgreichere Schlüssel zum Verständnis des Schwingungsverhaltens ist.

Experimenteller Teil

Substanzen

Trimethylsilyl-methylamin, Trimethylsilyl-äthylamin und Trimethylsilyl-anilin wurden nach Literaturverfahren dargestellt und über eine 50-cm-Drehbandkolonne fraktioniert.

1 a	Sdp. ₇₆₀ 71°	n_D^{20} 1,3905	[Lit. ⁷ Sdp. ₇₅₅ 71°, n_D^{20} 1,3905]
2 a	Sdp. ₇₆₀ 90°		[Lit. ⁷ Sdp. 90,1—90,8°]
3 a	Sdp. ₁₀ 82°		[Lit. ⁸ Sdp. ₁₉ 98—99°]

N-Deutero-Verbindungen

0,2 Mol NH-Verbindungen werden unter N₂ mit 0,21 Mol einer 15proz. Lösung von LiC₄H₉ in Petroläther versetzt, im Vak. vom Lösungsmittel befreit, das Li-Salz in 100 ml trockenem Diglyme gelöst, langsam unter Rühren mit 0,19 Mol D₂O in 50 ml Diglyme versetzt, vom abgeschiedenen gallertartigen LiOD über eine Fritte abfiltriert und nach einer rohen Abtrennung vom Diglyme 2—3mal über eine 50-cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Ausb. ~ 0,1 Mol (50%). Verluste treten besonders durch die Fraktionierung sowie Adsorption am LiOD auf.

Spektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren standen ein Beckman IR 11/12-Gerät für den Bereich 4000—70 cm⁻¹ sowie ein Leitz-Gerät zur Kontrolle des NaCl- und KBr-Bereiches zur Verfügung; alle Wellenzahlen sind auf ± 1 —2 cm⁻¹ zuverlässig. Die Substanzen wurden kapillar sowie mit Schichtdicken bis zu 0,2 mm zwischen NaCl-, KBr-, CsBr- und Polyäthylenfenstern vermessen und

unter trockenem Reinstickstoff präpariert. Ein Gasspektrum von **1 a** zeigte bei einer Auflösung von etwa 1 cm^{-1} keinerlei Bandenkonturen. Die Raman-spektren registrierte ein Cary 81-Gerät, Anregung Hg e; Polarisationsmessungen nach der Incident-light-Methode wurden qualitativ ausgewertet. Es wurden 7-mm-Standardküvetten verwendet.

Wir danken Herrn Professor Dr. *H. Cordes*, Braunschweig, für die Erlaubnis zur Benutzung des Ramangerätes, der DFG für die Bereitstellung der Spektrographen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.