

## Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse einiger Methyl- und Trimethylsilyl-hydroxylamine

Von

**H. Bürger, K. Burezyk und O. Smrekar**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Oktober 1968)

Die Infrarot- und Raman-Spektren folgender Hydroxylamin-Derivate wurden registriert und zugeordnet:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiONH}_2$  (**1**),  $(\text{CH}_3)_3\text{SiONHSi}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  (**3**),  $\text{CH}_3\text{ONH}_2$  (**4**),  $\text{CH}_3\text{ON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  (**5**),  $\text{CH}_3\text{NHOCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{OCH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOSi}(\text{CH}_3)_3$ . Eine Normalkoordinatenanalyse für  $\text{NH}_2\text{OH}$ , **1**, **3**, **4** und **5** zeigt, daß sich die Spektren durch Übertragung gleichbleibender Kraftkonstanten der Molekülfragmente wiedergeben lassen. O- und N-Substituenten beeinflussen die NO-Kraftkonstante nicht; die SiO- und SiN-Valenzkraftkonstanten sind mit  $3,3 \text{ m dyn/\AA}$  bemerkenswert niedrig.

### *Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of Some Methyl- and Trimethylsilylhydroxylamines*

The infrared and Raman spectra of the hydroxylamine derivatives quoted above were recorded and frequencies assigned. A normal coordinate treatment of  $\text{NH}_2\text{OH}$ , **1**, **3**, **4** and **5** showed that the spectra can be explained by a single force field set up by transferring force constants from the different fragments of the molecules. The NO stretching force constant remains unaffected by different substituents. The SiO and SiN stretching force constants are remarkably small (c.  $3.3 \text{ m dyn/\AA}$ ).

## Einführung

Die in zwei Arbeiten<sup>1, 2</sup> aus unserem Institut beschriebenen Trimethylsilyl- und Alkyl-trimethylsilyl-hydroxylamine stellen eine strukturell nahe verwandte Substanzklasse dar, die uns geeignet erschien, über ihre Schwingungsspektren Aussagen über Molekülgeometrie und Bindungsverhältnisse im Silyl- und Alkylhydroxylamin-System zu ermöglichen. Speziell die Frage, ob in der Gruppierung SiNO bzw. SiON andere Bindungsverhältnisse als im  $\text{NH}_2\text{OH}$  und  $\text{NH}_2\text{OCH}_3$  einerseits und Silylaminen bzw. Alkoxysilanen andererseits vorliegen, veranlaßte uns, die Schwingungsspektren der verschiedenen Hydroxylamin-Derivate eingehend zu untersuchen.

Daneben bietet die Schwingungsspektroskopie die Möglichkeit, die Struktur des Trimethylsilylhydroxylamins festzulegen, für das zuerst eine Aminoxid-Atomfolge  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{O}$  vermutet wurde<sup>3</sup>. Nicht zuletzt auf Grund der in dieser Arbeit mitgeteilten schwingungsspektroskopischen Ergebnisse erscheint heute für dieses Molekül die Struktur  $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  als gesichert.

Die trotz gleicher Bauelemente deutliche Verschiedenheit im Schwingungsverhalten der im folgenden aufgeführten Moleküle ließ es ratsam erscheinen, sich nicht auf eine Zuordnung über Analogieschlüsse zu beschränken, sondern zumindest für einige Systeme zu versuchen, über eine Normalkoordinatenanalyse eine detaillierte Beschreibung des Schwingungsverhaltens zu ermöglichen. Die Normalkoordinatenanalyse (NCA) schränkt besonders in all jenen Fällen die Unsicherheit in der Zuordnung und die sich daraus ergebende Fragwürdigkeit von Schlußfolgerungen stark ein, in denen Schwingungen auf Grund von Kopplungen uncharakteristisch sind. Eine Übertragung der an stärker gekoppelten Systemen gewonnenen Erfahrungen auf schwächer gekoppelte ist eher möglich als der umgekehrte Vorgang.

Wir haben von folgenden Hydroxylamin-Derivaten vollständige Schwingungsspektren aufgenommen:

$\text{H}_2\text{NOSi}(\text{CH}_3)_3$	1	$\text{CH}_3\text{ONH}_2$	4
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHOSi}(\text{CH}_3)_3$	2	$\text{CH}_3\text{ON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	5
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NOSi}(\text{CH}_3)_3$	3	$\text{CH}_3\text{NHOH}$	
$\text{CH}_3\text{NHOCH}_3$	6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH}$	8
$\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{OCH}_3$	7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOSi}(\text{CH}_3)_3$	9

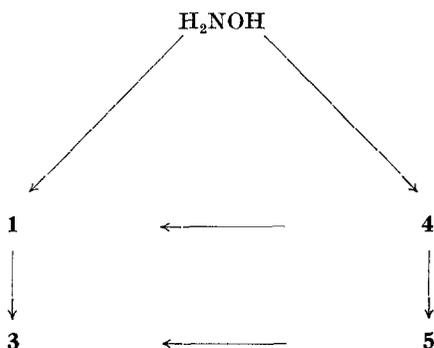
Auf Grund des Molekültyps lassen sich nach dem folgenden Schema

<sup>1</sup> U. Wannagat und O. Smrekar, Mh. Chem. **100**, 750 (1969).

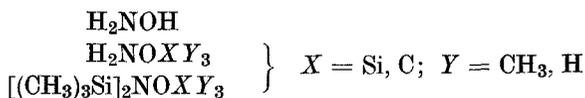
<sup>2</sup> O. Smrekar und U. Wannagat, Mh. Chem. **100**, 760 (1969).

<sup>3</sup> U. Wannagat und J. Pump, Mh. Chem. **94**, 141 (1963).

Gruppen von Potentialkonstanten übertragen bzw. spektrale Übergänge aufstellen:



Die NCA läßt sich damit auf die drei Typen



reduzieren. Hierbei sollen folgende sinnvolle Vereinfachungen vorgenommen werden:

1. Vernachlässigung der CH- und NH-Valenzschwingungen.  
2. Abgekürzte Berechnung der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe als  $\text{Z}_3\text{Si}$ ; Z-Masse = 15; s. hierzu<sup>4</sup>.

3. Vernachlässigung von Wechselwirkungen innerer  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ - mit inneren  $\text{XY}_3$ -Schwingungen über die NO-Brücke hinweg, z. B. in 3 und 5.

Die Zuordnung der übrigen Spektren (2, 6, 7 und 9) ergibt sich durch Kombination verschiedener, teilweise durch NCA erarbeiteter Zuordnungskriterien.

### Schwingungsspektren

#### *Hydroxylamin und Methylhydroxylamine*

Das freie Hydroxylamin wurde bereits mehrfach schwingungsspektroskopisch untersucht; die Kristallspektren des  $\text{H}_2\text{NOH}$  bzw.  $\text{D}_2\text{NOD}$ <sup>5</sup> sowie das Gasspektrum des  $\text{H}_2\text{NOH}$ <sup>6</sup> sprechen für eine Atomfolge  $\text{H}_2\text{NOH}$  mit  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Neben dem *trans*-Isomeren, das auch nach Aussagen einer Röntgenstrukturanalyse<sup>7</sup> das wahrscheinlichere ist, liegt möglicherweise in kleineren Mengen ein *cis*-Isomeres vor. Ebenso

<sup>4</sup> H. Bürger, Organomet. Chem. Rev. A, 3, 425 (1968).

<sup>5</sup> R. E. Nightingale und E. L. Wagner, J. Chem. Physics 22, 203 (1954).

<sup>6</sup> P. A. Giguère und I. D. Liu, Canad. J. Chem. 30, 948 (1952).

<sup>7</sup> E. A. Meyers und W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. 8, 583 (1955).

wurden die IR-Spektren aller Methylhydroxylamine in flüssiger und gasförmiger Phase im Bereich von  $4000\text{--}420\text{ cm}^{-1}$  eingehend untersucht<sup>8</sup>. Darüber hinaus darf die Molekülstruktur des  $\text{CH}_3\text{ONH}_2$  auf Grund von Elektronenbeugungsuntersuchungen<sup>9</sup> bzw. einer Röntgenstrukturanalyse am  $[\text{CH}_3\text{ONH}_3]\text{Cl}$ <sup>10</sup> als gesichert gelten, so daß gerade für dieses Molekül eine *NCA* gut fundiert ist und lohnend erscheint.

Bis auf das  $\text{NH}_2\text{OH}$  selbst haben wir die IR- und Raman-Spektren aller Alkylhydroxylamine, die als Ausgangssubstanzen zur Darstellung der Trimethylsilyl-Verbindungen verwendet wurden, aufgenommen. Tab. 1 gibt die Spektren von  $\text{CH}_3\text{NHOH}$  (s. Abb. 1),  $\text{NH}_2\text{OH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiONH}_2$  zusammen

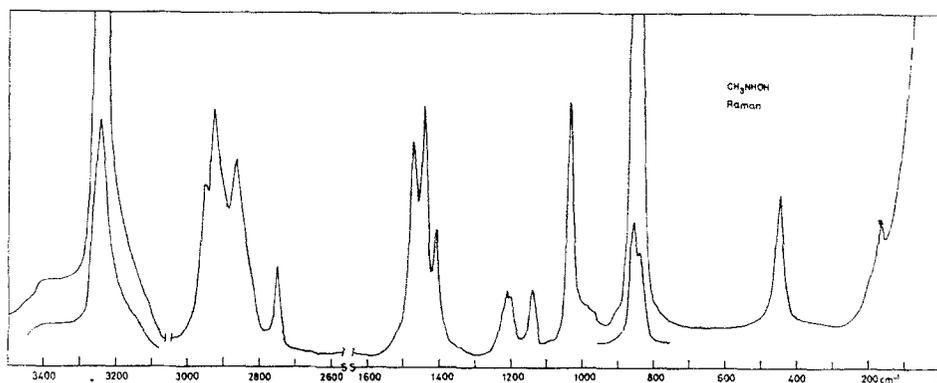


Abb. 1. Raman-Spektrum des  $\text{CH}_3\text{NHOH}$

mit der von uns vorgeschlagenen Zuordnung wieder. Eine Diskussion der Zuordnung für  $\text{NH}_2\text{OH}$  und **1** wird im Zusammenhang mit der *NCA* gegeben.

Das von uns registrierte IR-Gasspektrum des  $\text{CH}_3\text{ONH}_2$  deckt sich weitgehend mit dem in der Literatur beschriebenen<sup>8</sup> (s. Tab. 3); lediglich im Bereich der NH- und CH-Valenz- sowie der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen konnte die Bandenkontur besser aufgelöst werden.

Auf Grund der Raman-Daten dürfte die Zuordnung nach<sup>8</sup> für das  $\text{CH}_3\text{NHOH}$  zwischen  $800$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$  einer Umstellung bedürfen.  $855$  (Ra) und  $1037$  (IR) gehören zu den Valenzschwingungen der CNO-Brücke, während  $842$  (IR),  $999$  (IR),  $1344/1387$  (IR) und  $1531$  (IR) auf NH- und OH-Deformationen,  $1146/1213$  sowie die zwischen  $1400$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  gelegenen Schwingungen auf  $\text{CH}_3\text{N}$ -Schwingungen zurückgehen dürften. Allgemein muß dabei mit einer Kopplung von  $\rho\text{ CH}_3$  mit

<sup>8</sup> M. Davies und N. A. Spiers, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 3971.

<sup>9</sup> L. O. Brockway, J. Y. Beach und L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2693 (1935).

<sup>10</sup> A. Laurent und C. Rerat, Acta crystallogr. **17**, 277 (1964).

Tabelle 1. Infrarot- und Raman-Spektren von Hydroxylamin, N-Methylhydroxylamin und O-Trimethylsilyl-hydroxylamin

CH <sub>3</sub> NHOH		NH <sub>2</sub> OH		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiONH <sub>2</sub>		Zuordnung
IR fl. <sup>8</sup>	IR fl.	Raman	IR gas <sup>6</sup>	IR fl.	Raman	
				220 vw	212 s	ρ SiC <sub>3</sub>
				243 w	255 ms	δ <sub>as</sub> SiC <sub>3</sub>
				300 s	299 m	δ <sub>s</sub> SiC <sub>3</sub> +
				316 m		+ δ SiON
	251 w		430 vw			τ
	280 w					
457	455 s					δ CNO
				609 w	606 vsp	ν <sub>s</sub> SiC <sub>3</sub>
				692 w	691 s	ν <sub>as</sub> SiC <sub>3</sub>
				723 m	723 vw	ν SiO
				759 s	761 m	ρ <sub>s</sub> SiCH <sub>3</sub>
				847 vs	845 msh	ρ <sub>as</sub> SiCH <sub>3</sub>
					864 mp	ρ <sub>as</sub> SiCH <sub>3</sub>
	842 sshb	838 s	765 w			oder ν SiO
						γ NH <sub>2</sub> ,
						δ (N,O)H
994 m	999 sb					δ (N,O)H
854 s	859 s	855 vsp	895 m	909 vs	912 mp	ν NO
1034 vs	1037 vs	1034 s				ν CN
			1115 } vs	1192 s	1192 vw	ρ NH <sub>2</sub>
			1125 }			
1143 w	1146 m	1142 w				δ (O,N)H
1208 m	1213 s	1209 wp				ρ NCH <sub>3</sub>
	1344 wsh		1357 s			δ NOH
	1387 w					
				1253 vs	1258 w	δ <sub>s</sub> SiCH <sub>3</sub>
				1301 vw		609 + 692
				1410 vw	1415 m	} δ <sub>as</sub> SiCH <sub>3</sub>
				1445 vw		
1405 m	1409 s	1410 m				δ OH ass. <sup>8</sup>
1440 m	1443 s	1441 s				δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
1469 m	1474 vs	1473 s				δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
	1531 s		1605 m	1590 m	1598 w	δ NH, δ NH <sub>2</sub>
	2794 m	2783 w				} ν CH
2921 sh	2900 vs	2899 vsp		2909 w	2894 vs	
2958 s	2970 vs	2959 vsp				
	2994 sh	2984 s		2964 s	2959 vs	
	3166 sh					} ν NH
	3223 shb					
3269 s	3285 vsb	3274 vsp	3297 m	3255 w	3265 m	
	3400 sh		3350 w	3326 m	3335 w	
3000—						
3500			3656 s			ν OH

Tabelle 2. Infrarot- und Raman-Spektren von O-Trimethylsilylhydroxylamin, O,N-Bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin und O,N,N-Tris(trimethylsilyl)-hydroxylamin

$(\text{CH}_3)_3\text{SiONH}_2$		$(\text{CH}_3)_3\text{SiONHSi}(\text{CH}_3)_3$		$(\text{CH}_3)_3\text{SiON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$		Zuordnung
IR fl.	Raman	IR fl.	Raman	IR fl.	Raman	
			142 m		147 m	} $\delta$ Skelett; s. Text
			184 sp		186 s	
220 vw	212 s		213 s		227 s	
243 w	255 ms	246 m		242 m		
300 s	299 m	287 m	286 w	300 m		
316 m		323 m	325 w			
		337 s		351 s	355 wp	
				514 w	506 sp	
		590 s	590 vsp	~ 650 vwsh	644 vsp	
609 w	606 vs		605 vsp	622 m	604 mp	
692 w	691 s	694 m	698 m	687 s	682 m	$\nu_s \text{SiNSi}$
		631 s				$\nu_s (\text{N})\text{SiC}_3$
						$\nu_s (\text{O})\text{SiC}_3$
723 m	723 vw		715 sh	713 m		$\nu_{as} \text{SiC}_3$
759 s	761 m	750 s	768 w	768 sb	751 wb	$\nu \text{SiN}$
		787 vw				$\nu \text{SiO}$
847 vs	845 msh	849 vvs	849 m	849 vsb	840 m	$\rho_s \text{SiCH}_3$
	864 m	866 vs	878 m			$\gamma \text{NH?}$
909 vs	912 mp	983 m	982 s	974 vs	971 mp	$\rho_{as} \text{SiCH}_3 (\gamma \text{NH}_2)$
				1085 vw		$\nu \text{NO} + \nu_{as} \text{SiNSi}$
1192 s	1192 vw					$\rho \text{NH}_2$
1253 vs	1258 w	1255 vs	1260 w	1263 vs	1247 m	$\delta_s \text{SiCH}_3$
					1259 w	
1301 vw		1300 vw				$\nu_s + \nu_{as} \text{SiC}_3$
1590 m	1598 w	1345 m				$\delta \text{NH}_2, \delta \text{NH}$
1410 vw	1415 m	1412 w	1410 m	1410 w	1409 s	} $\delta_{as} \text{SiCH}_3$
1445 vw		1445 vw		1440 w		
2909 w	2894 vs	2910 m	2905 vs	2910 w	2907 vs	$\nu_s \text{SiCH}_3$
2964 s	2959 vs	2966 s	2964 vs	2965 s	2963 vs	$\nu_{as} \text{SiCH}_3$
3255 w	3265 m	3306 w	3306 m			$\nu \text{NH}, \text{NH}_2$
3326 m	3335 w					

$\nu \text{CN}, \text{NO}$  gerechnet werden, wie sie analog auch im  $\text{CH}_3\text{ONH}_2$  auftritt (s. u.). Insgesamt sind die Spektren des  $\text{CH}_3\text{NHOH}$  durch dessen Assoziation unübersichtlicher als jene des isomeren  $\text{CH}_3\text{ONH}_2$ ; s. a. Abb. 1.

Über das IR-Spektrum des O,N-Dimethylhydroxylamins (6) in flüssigem und gasförmigem Zustand berichten *Davies* und *Spiers*<sup>8</sup>. Wir haben beide Spektren erneut aufgenommen und können die Literaturangaben in vollem Umfang bestätigen; maximale Abweichungen der Bandenpositionen betragen  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Darüber hinaus haben wir das Raman-Spektrum von 6 registriert. Zusammen mit dem IR-Spektrum der Flüssigkeit wird es von Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. Infrarot- und Raman-Spektren von O-Methylhydroxylamin, O-Methyl-N,N-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamin, O,N-Dimethylhydroxylamin und O,N-Dimethyl-trimethylsilyl-hydroxylamin

$\text{CH}_3\text{ONH}_2$ (4) IR fl. <sup>s</sup> Raman	$\text{CH}_3\text{ON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ (5) IR fl. Raman	$\text{CH}_3\text{NHOCCH}_3$ (6) IR fl. <sup>s</sup> Raman	$\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]\text{OCH}_3$ (7) IR fl. Raman	Zuordnung
846 s 1012 ms	109 vw 170 s 194 vs 217 s	166 w	129 w	Zuordnung für <b>5</b> s. Text; für <b>7</b> :
460 w	244 s 304 s 339 vs	285 vwp	215 sb 226 w 243 w 282 w 309 w	$\delta$ Skelett + $\rho$ $\text{SiC}_3$ $\delta_{\text{as}} \text{SiC}_3$ $\delta_{\text{s}} \text{SiC}_3$ + $\rho$ $\text{SiC}_3$ + $\delta$ Skelett
	332 vw 396 vsp	475	384 mp 457 sp	$\delta$ CON, $\delta$ CNO
	559 m 620 m 655 m 690 s	466 mp	388 s 466 m	$\nu_{\text{s}} \text{SiNSi}$ $\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$
	645 vsp 682 s		(626 vw) 595 w 602 vsp 690 s	$\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$ $\nu \text{SiN}$
	749 m 825 s 847 vvs		670 s 752 s 848 vs 882 vs	$\rho_{\text{s}} \text{SiCH}_3$ $\rho_{\text{as}} \text{SiCH}_3$
846 s 1016 w	878 w 1035 m	799 ms 1019 m 1057 vs 928 s	877 m 834 s 1036 s 1053 m	$\nu$ Kette
	1027 w	1057 m 1057 m	1056 vw	$\delta \text{NH?}$ $\nu_{\text{as}} \text{SiNSi}$
	981 vs	940 vw/b		

1168 ms	1172 wp	1147 vw	1133 w	1133 vw	1154 vwp	} $\rho$ OCH <sub>3</sub> } $\rho$ NCH <sub>3</sub>
		1174 vwp	1153 w	1150 vw	1184 vw	
		1184 vw	1219 m	1216 vw		
1212 m	1218 vw		1184 m	1190 vw	1212 m	} $\rho$ NH <sub>2</sub> , $\delta$ NH
1316 ms						
		1255 vs			1253 wp	} $\delta_s$ SiCH <sub>3</sub> } $\delta_{as}$ SiCH <sub>3</sub> } $\delta_s$ CH <sub>3</sub> } $\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
1438 s	1440 m	1410 w			1420 s	
1464 s	1467 w	1427 w	1441 m	1439 s	1437 s	
		1450 w	1460 m		1470 m	} $\delta$ NH <sub>2</sub>
1593 s	1605 vw		1476 sh	1470 m		
			1592 ?		2774 w	} $\nu$ OH
2811 vs	2812 vsp	2811 vw	2775 m	2775 wp	2802 w	
		2906 m	2809 s	2806 sp		} $\nu$ NH
2895 vs	2894 vsp	2906 m	2860 sh	2890 vsp	2856 m	
2935 vs	2940 vsp	2962 s	2886 m	2897 vs	2900 vs	
			2939 s	2935 vsp	2908 m	} $\nu$ NH
2979 s	2983 vs		2977 ms	2947 vs	2959 vs	
3157 s	3151 s			2979 s	2964 vs	
3240 s	3235 vsp		3234 m	~ 3260 sbp		
3294 sh						
3308 vs	3311 vsp					
3377 sh						
3539 sh						

Tabelle 4. Infrarot- und Raman-Spektren von N,N-Diäthylhydroxylamin und N,N-Diäthyl-O-trimethylsilylhydroxylamin

$(C_2H_5)_2NOH$		$(C_2H_5)_2NOSi(CH_3)_3$		Zuordnung
IR fl.	Raman	IR fl.	Raman	
			194 s	$\rho$ SiC <sub>3</sub>
			242 w	$\delta_{as}$ SiC <sub>3</sub>
		331 w		$\delta_s$ SiC <sub>3</sub>
340 s	344 w			} $\delta$ Kette
437 s	432 s	435 mb	435 mp	
487 s	485 s	467 s	455 mp	
509 s	519 vw			
		551 m		} $\nu$ SiC <sub>3</sub>
600 w	600 vw	570 w	572 sp	
		615 s	618 vsp	
		682 s	686 m	$\nu$ SiO
		750 s	720 vw	$\rho_s$ SiCH <sub>3</sub>
759 s	770 vsp	760 s	760 w	$\nu$ Kette
		781 vw		} $\nu$ Kette
828 vw	832 mp	793 vw	788 vw	
			825 w	} $\rho_{as}$ SiCH <sub>3</sub>
		840 vs	840 w	
		880 vs	880 w	} $\nu$ Kette, $\delta$ HCH
910 s	921 vs	936 vs	932 m	
1046 s	1056 vsp	1050 m	1040 mp	
1070 w	1072 vw	1071 m	1075 vw	
1130 m		1130 m	} 1120— 1170 vwb	
1152 vw	1145 sp	1155 vw		
1170 m	1162 m	1177 w		
		1246 vs		} $\delta_s$ SiCH <sub>3</sub>
		1256 m		
		1295 w		615 + 682
1260 vw	1276 s		1270 vw	} $\delta$ HCH
1333 w		1337 w		
1366 m	1385 vw	1372 s		} $\delta_{as}$ SiCH <sub>3</sub>
			1412 m	
1448 m	1450 vs	1448 m	1450 vs	} $\delta$ HCH
1462 m		1466 m		
2846 m	2810 s	2845 m		} $\nu$ CH SiCH <sub>3</sub>
2878 m	2880 vsp	2878 m	2882 s	
			2900 vsp	
2942 m	2942 vsp	2940 ssh	2942 vsp	} SiCH <sub>3</sub>
2978 s	2974 s	2975 vs	2970 vs	

Dagegen erscheint uns das IR-Spektrum des  $(C_2H_5)_2NOH$  aus der Literatur<sup>11</sup> überarbeitungsbedürftig, so daß wir diese Substanz erneut IR- und Raman-spektroskopisch untersucht und die Spektren in Tab. 4

<sup>11</sup> F. Mathis, R. Mathis-Noël, A. Chauveau und A. Munoz, Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse, Sci. math. Sci. physiques [4] 25, 111 (1963).

zusammengefaßt haben. Hierzu muß bemerkt werden, daß es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beabsichtigt ist, das Spektrum von **8** in seinen Einzelheiten zu interpretieren, sondern es nur zum Vergleich mit den Spektren von **9** zu verwenden.

### Trimethylsilylhydroxylamine

Das IR-Spektrum des  $(\text{CH}_3)_3\text{SiONH}_2$  im NaCl-Bereich wurde bereits zu einem früheren Zeitpunkt im Zusammenhang mit Strukturüberlegungen aufgenommen<sup>3</sup> (s. a. Abb. 2); es ist mit unseren neueren Messungen

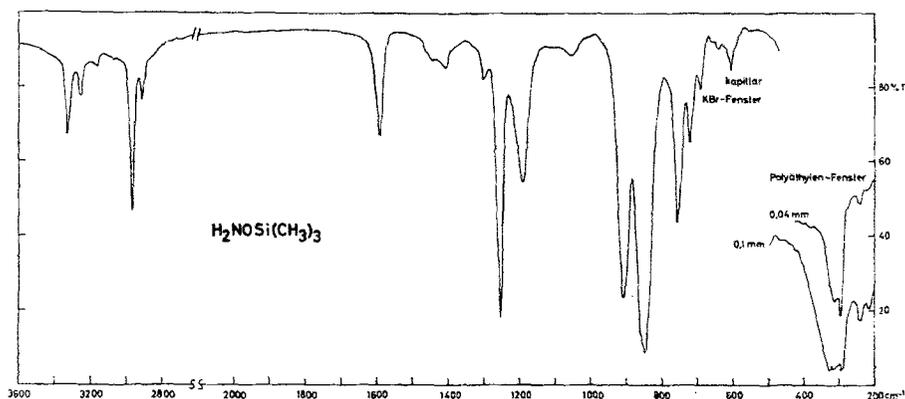
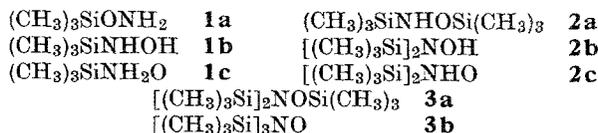


Abb. 2. IR-Spektrum des  $\text{H}_2\text{NOSi}(\text{CH}_3)_3$

identisch. IR- und Raman-Spektrum des  $(\text{CH}_3)_3\text{SiON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  wurden gleichzeitig und unabhängig von dieser Arbeit von *Witke, Reich* und *Kriegsmann*<sup>12</sup> untersucht. Während die Spektren selbst mit unseren nahezu identisch sind, kommen wir auf Grund der *NCA* (s. u.) zu einer teilweise anderen Zuordnung.

Für die Trimethylsilylhydroxylamine **1**, **2** und **3** lassen sich folgende Strukturvorschläge machen:



Auf Grund der  $^1\text{H}$ -KMR-Spektren konnten die Strukturen **2b**, **2c** und **3b** weitgehend ausgeschlossen werden<sup>1</sup>. Im Falle des Trimethylsilylhydroxylamins spricht das  $^1\text{H}$ -KMR-Spektrum gegen **1b**, da nur ein

<sup>12</sup> *K. Witke, P. Reich* und *H. Kriegsmann*, *J. Organomet. Chem.* **15**, 37 (1968); persönliche Mitteilung.

breites NH-Signal bei  $-5$  ppm gefunden wurde<sup>3</sup>. Dies steht nur mit den Strukturvorschlägen **1a** und **1c** im Einklang.

Das Schwingungsspektrum von **1** gibt bereits aus der Lage der NH(OH)-Valenz- und Deformationsschwingungen sichere Argumente gegen Struktur **1b** an die Hand. Nimmt man an, daß die SiNHOH-Gruppe mit einer SiNHN-<sup>13, 14</sup> und SiNHCH<sub>3</sub>-Gruppe<sup>15</sup> vergleichbar ist, dann erwartet man zwei unabhängige NH- und OH-Valenzschwingungen, die wohl kaum zufällig die für freie SiNH<sub>2</sub>-Gruppen üblichen Intensitätsverhältnisse im IR- und Raman-Effekt und gleichzeitig mit  $\Delta\nu = 70$  cm<sup>-1</sup> die gleiche Separation von  $\nu_{as}$ NH<sub>2</sub> und  $\nu_s$ NH<sub>2</sub> zeigen dürften, wie sie sowohl im (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> (73 cm<sup>-1</sup>)<sup>16</sup> als auch im [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub> (77 cm<sup>-1</sup>)<sup>13</sup> gefunden wurde. Noch gewichtiger spricht  $\delta$  NH<sub>2</sub> bei 1590 cm<sup>-1</sup> (IR) gegen Struktur **1b**, denn für **1b** erwartet man die kurzweiligste  $\delta$  NH wie im (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHCH<sub>3</sub> (1380 cm<sup>-1</sup>)<sup>15</sup> bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1365 cm<sup>-1</sup>)<sup>14</sup> um 1370 cm<sup>-1</sup>, ebenso  $\delta$  OH wie im NH<sub>2</sub>OH (1357 cm<sup>-1</sup>) bzw. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NOH ( $< 1470$  cm<sup>-1</sup>; s. u.), jedoch keinesfalls bei 1590 cm<sup>-1</sup>.

Gegen eine Formulierung als (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub><sup>+</sup>O<sup>-</sup> (**1c**), wie sie von Wannagat und Pump<sup>3</sup> als wahrscheinlichste angenommen wurde, lassen sich neben anderen Befunden<sup>1, 2</sup> und dem Argument, daß Silylammoniumsalze in der Regel nicht beständig sind, auch aus den Spektren Hinweise entnehmen. In **1c** ist die Deformation des HNH-Winkels gleichzeitig mit einer Beanspruchung des SiNH-Winkels verknüpft, und für eine solche Schwingung erwartet man ein deutliches Absinken von  $\delta$  NH<sub>2</sub> unter den an C<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Systemen<sup>17</sup> gefundenen Wert von etwa 1600 cm<sup>-1</sup>, wie es auch im CH<sub>3</sub>NHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1380 cm<sup>-1</sup>)<sup>15</sup>, verglichen mit dem CH<sub>3</sub>NHCH<sub>3</sub> (1458/1441 cm<sup>-1</sup>)<sup>18</sup>, beobachtet wird.

Die Zuordnung der Schwingungsspektren von **2** bzw. **3** erfolgt in Analogie zu **1** bzw. auf Grund der NCA. Besonders erschwerend ist die Tatsache, daß sich außer einer starken Bande bei 900—1000 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  NO) in **1**, **2** und **3** alle beobachteten Banden (mit Ausnahme von 506 cm<sup>-1</sup> in **3**) *notfalls* auf innere Schwingungen der SiC<sub>3</sub>-Gruppe<sup>4</sup> zurückführen lassen, denn auch  $\sim 720$  cm<sup>-1</sup> kann als  $\nu_s'$ SiC<sub>3</sub> (aus  $\nu_e$  durch Aufhebung der Entartung herrührend) interpretiert werden.

Die Lage der symmetrischen (O)SiC<sub>3</sub>-Valenzschwingung ist in **1**, **2** und **3** außergewöhnlich niedrig:  $605 \pm 5$  cm<sup>-1</sup>. Diese niedrige Lage ist ein sicheres Zeichen für eine eng benachbarte  $\nu$  SiO bei höheren Wellenzahlen.

<sup>13</sup> U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. **96**, 2038 (1965).

<sup>14</sup> H. Bürger und F. Höfler, Mh. Chem. **97**, 984 (1966).

<sup>15</sup> H. Bürger und U. Goetze, Mh. Chem. **99**, 155 (1968).

<sup>16</sup> H. Bürger, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 11 (1965).

<sup>17</sup> J. Bellanato, Spectrochim. Acta **16**, 1344 (1960); E. A. V. Ebsworth und N. Sheppard, Spectrochim. Acta **13**, 261 (1959).

<sup>18</sup> G. Dellepiane und G. Zerbi, J. Chem. Physics **48**, 3573 (1968).

Das gleiche gilt in noch verstärktem Maße für  $\nu_s(\text{N})\text{SiC}_3$  in **2** bei  $590\text{ cm}^{-1}$ , während in **3** umgekehrt  $\nu_s\text{SiNSi}$  bei  $506\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{N})\text{SiC}_3$  auf  $644\text{ cm}^{-1}$  anhebt. Damit verdichtet sich die Wahrscheinlichkeit, daß  $\nu\text{SiO}$  bei  $\sim 720\text{ cm}^{-1}$  liegt und  $\nu\text{SiN}$  in **2** bei  $631\text{ cm}^{-1}$ , eventuell auch bei  $787\text{ cm}^{-1}$ .

Für  $\nu\text{NO}$  kommen in **1** und **2** nur  $909$  bzw.  $983\text{ cm}^{-1}$  (IR) in Frage. Bei **3** erwartet man bei gleichbleibenden Bindungsverhältnissen auf Grund der Beeinflussung durch  $\nu\text{SiO}$  und  $\nu\text{SiN}$  einen Wert wie bei **2** oder geringfügig niedriger.

Die sehr starke IR-Bande bei  $974\text{ cm}^{-1}$  mit der mittelstarken, polarisierten Raman-Linie bei  $971\text{ cm}^{-1}$  läßt sich weder allein als  $\nu_{as}\text{SiNSi}$  deuten (Ra p!) noch als  $\nu\text{NO}$  (IR-Intensität!) interpretieren. Nicht zuletzt auf Grund der *NCA* halten wir diese Frequenz für  $\nu_{as}\text{SiNSi}$  und  $\nu\text{NO}$  in zufälliger Entartung.

Auch weisen Untersuchungen an massenähnlichen Systemen nach, daß die Annahme einer zufälligen Entartung sinnvoll ist.

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{X}$	$\nu_{as}\text{SiNSi}$	$\nu_s\text{SiNSi}$	$\nu\text{NX}$	Lit.
X = $\text{CH}_3$	906 (IR)	505 (Ra)	1065 (IR)	19
$\text{NH}_2$	1005 (IR)	490 (Ra)	1060 (IR)	13
$\text{NHCH}_3$	983 (IR)	515 (Ra)	1084/952 (IR)	20
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	970 (IR)	511 (Ra)	1026 (Ra)	14
$\text{OCH}_3$	981 (IR)	551 (Ra)	1035/884 (IR)	diese Arbeit
$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	974 (IR)	506 (Ra)	971 (Ra; IR)	diese Arbeit

Dieser Zuordnungsvorschlag steht allerdings im Gegensatz zu jenem von *Kriegsmann et al.*<sup>12</sup>. Wir konnten im IR-Spektrum von **3** bei  $1057\text{ cm}^{-1}$  keine Bande auffinden.

#### *Trimethylsilyl-alkylhydroxylamine*

Die Spektren der Trimethylsilyl-alkylhydroxylamine **5**, **7** und **9** lassen sich auf Grund der Erfahrungen bei den Trimethylsilylhydroxylaminen selbst sowie über die *NCA* (**5**) zuordnen. Tab. 3 gibt die Schwingungsspektren von **5** und **7** einschließlich der zugehörigen Alkylhydroxylamine **4** und **6** wieder.

Für das  $\text{CH}_3\text{ON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  findet sich in der Literatur ein IR-Spektrum im NaCl-Bereich<sup>21</sup>. Dieses technisch sehr unbefriedigende Spektrum stammt aber zweifellos von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  (IR 1180, 935, 880 stark; 981/1035 fehlen!). Ob dieses Spektrum auf Hydrolyse beim Präparieren oder eine Verwechslung zurückzuführen ist, läßt sich nicht entscheiden.

<sup>19</sup> *J. Goubeau und J. Jiménez-Barberá, Z. anorg. allgem. Chem.* **303**, 217 (1960).

<sup>20</sup> *F. Höfler und U. Wannagat, Mh. Chem.* **97**, 1598 (1966).

<sup>21</sup> *A. Favre, Dissertat. Univ. Bordeaux 1965; Sci. Commun. Internat. Sympos. Organosilicon Chem.; Prag 1965, S. 340.*

IR- und Raman-Spektrum von **5** werden von den Abb. 3 und 4 wieder-  
gegeben.

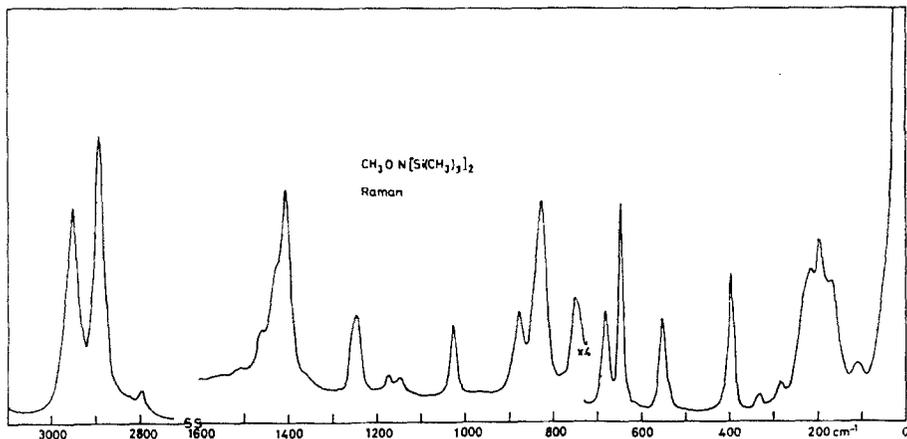


Abb. 3. Raman-Spektrum des  $\text{CH}_3\text{ON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$

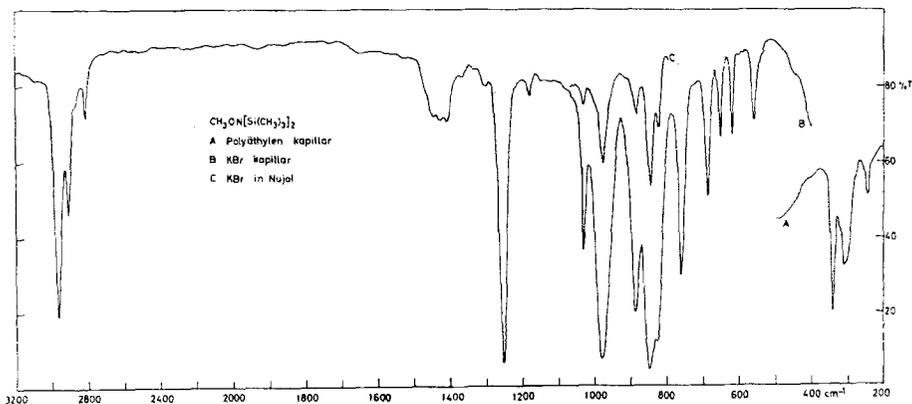


Abb. 4. IR-Spektrum des  $\text{CH}_3\text{ON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$

Die Zuordnung der SiN-Valenzschwingungen in **5** und **7** ist weitgehend sicher, zumal die tiefe Lage von  $\nu_s \text{SiC}_3$  in **7** auf eine eng benachbarte  $\nu \text{SiN}$  bei kürzeren Wellenlängen hinweist. Die CON- bzw. CONC-Kette gibt zu zwei bzw. drei Kettenfrequenzen Anlaß, die experimentell auch gefunden wurden. Silylsubstitution verschiebt diese Schwingungen, deren Charaktere für **6** und **8** nicht exakt festzulegen sind, in die von der Lage der SiN-Valenzschwingung her erwartete Richtung. Die Zuordnung der HCH-

und HCX-Deformationsschwingungen schließt sich für **6** und **8** an die NCA von **4** und **5** an (s. u.).

Ebenso wie bei **1** und **3** weist die NCA für **5** eine starke Mischung aller unterhalb  $500\text{ cm}^{-1}$  gelegenen Deformationsschwingungen nach. Deshalb wird an dieser Stelle auf eine Besprechung dieser energiearmen Schwingungen verzichtet.

### Normalkoordinatenanalyse

#### Hydroxylamin

Nur für  $\text{H}_2\text{NOH}$  bzw.  $\text{D}_2\text{NOD}$  liegen bisher Kraftkonstantenrechnungen vor. *Giguère* und *Liu*<sup>6</sup> erhielten mit einer vereinfachten Potentialfunktion (nur Diagonalelemente der F-Matrix) teilweise andere Werte als *Rao et al.*<sup>22</sup>, die mit einem allgemeinen Valenzkraftfeld und der Zuordnung nach<sup>5</sup> (allerdings für  $\text{H}_2\text{NOH}$  und  $\text{D}_2\text{NOD}$  verschiedene) Kraftkonstanten berechneten. Die Diagonalkraftkonstanten sind zusammen mit den eigenen Ergebnissen für folgende vier A'-Schwingungen

S <sub>1</sub>	$\nu$ NO	Zuordnung <sup>6</sup>	895	diese Arbeit	895 $\text{cm}^{-1}$
S <sub>2</sub>	$\delta$ NH <sub>2</sub>		1605		1605
S <sub>3</sub>	$\gamma$ NH <sub>2</sub>		1115		765
S <sub>4</sub>	$\delta$ NOH		1357		1357

in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Normierte Diagonal-Symmetriekraftkonstanten des  $\text{H}_2\text{NOH}$  [ $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ]

Lit.	<sup>6</sup>	<sup>22</sup>	diese Arbeit
F <sub>11</sub>	3,89	3,9273	3,8
F <sub>22</sub>	1,14	0,2985	0,59
F <sub>33</sub>	0,73	0,6008	0,49
F <sub>44</sub>	0,95	0,5524	0,59

Die Unterschiede in F<sub>22</sub> und F<sub>44</sub> beruhen hauptsächlich auf der verschiedenen Zuordnung, aber auch auf unterschiedlichen Aggregatzuständen bei den Messungen. Da alle von uns untersuchten Moleküle von H-Brücken weitgehend frei sind, d. h., unassoziiert vorliegen, halten wir die Gasphase-Daten am  $\text{H}_2\text{NOH}$ <sup>6</sup> für die sinnvolleren Bezugsgrößen. Ebenso erscheint uns bis auf  $\nu_3$  die Zuordnung von *Giguère* und *Liu* auf Grund unserer Rechnungen als die zutreffendere, wenngleich besonders deren Werte für F<sub>22</sub> und F<sub>44</sub> wesentlich zu hoch erscheinen [s. Vergleichswerte analoger Moleküle bei<sup>18, 23</sup> (dort sind Deformationskonstanten normiert!)].

<sup>22</sup> P. Babu Rao und K. Sreeramamurthy, Current Sci. [Bangalore] **31**, 372 (1962).

<sup>23</sup> H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie, Berlin 1966.

Unser Zuordnungsvorschlag stützt sich insbesondere auf die Normalkoordinatenanalyse. Überträgt man das Potentialfeld der Methylamine<sup>18</sup> unter sinnvoller Erweiterung auf das  $\text{NH}_2\text{OH}$ , so lassen sich die beobachteten Frequenzen bereits ohne Anpassung angenähert wiedergeben; eine andere Zuordnung ist weitgehend auszuschließen.

Um eine Basis für die *NCA* der übrigen Moleküle zu haben, wurde das von den Methylaminen übertragene Kraftfeld unter Berücksichtigung der vom Potentialenergieverteilungsprinzip vorgegebenen Restriktionen den beobachteten Frequenzen auf  $< 1\%$  angepaßt, indem Haupt- und Nebendiagonalglieder innerhalb enger Grenzen sinnvoll variiert wurden.

Im einzelnen wurde bei der *NCA* des  $\text{NH}_2\text{OH}$ , ausgehend von  $C_3$ -Symmetrie, unter Vernachlässigung der  $\text{NH}$ - und  $\text{OH}$ -Valenzschwingungen<sup>24</sup> für die Rasse  $A'$  mit den Symmetriekoordinaten

$$S_1 = s; S_2 = \alpha; S_3 = 1/\sqrt{2} (\beta_1 + \beta_2); S_4 = \gamma$$

unter Annahme von Tetraederwinkeln für  $\alpha$  ( $\angle \text{H-N-H}$ ),  $\beta$  ( $\angle \text{H-N-O}$ ) und  $\gamma$  ( $\angle \text{N-O-H}$ ) am *trans*-konfigurierten Molekül und den Abständen

$$s = d \text{ NO} = 1,48; r = d \text{ NH} = 1,03; t = d \text{ OH} = 0,97 \text{ \AA}$$

nach der *Wilson*schen FG-Matrix-Methode vorgegangen<sup>25</sup>. Folgender, *nicht* abstandsnormierter Kraftkonstantensatz gibt die beobachteten Frequenzen mit den in Klammern angegebenen Fehlern wieder.

$S_1$	3,8	— 0,2	0,24	0,36	$\nu_{\text{gef.}}^6$	895 $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ber.-gef.}}$	0,7
$S_2$		0,624	— 0,05	0,01		1605		— 2,9
$S_3$			0,52	0,05		765		5,9
$S_4$				0,9		1357		— 3,3

#### Die Potentialenergieverteilung

	895	1605	765	1357
$S_1$	101	0	6	0
$S_2$	0	79	22	0
$S_3$	12	16	74	1
$S_4$	1	0	4	99

spricht für eine Mischung von  $S_2$  mit  $S_3$ , während  $\nu \text{ NO}$  und  $\delta \text{ NOH}$  weitgehend charakteristisch sind.

<sup>24</sup> Die Vernachlässigung der  $\text{NH}$ - und  $\text{OH}$ -Valenzschwingungen wurde der Abspaltung nach *Wilson* vorgezogen. Wegen der starken  $\text{H}$ -Brücken sind  $\text{NH}$ - und  $\text{OH}$ -Valenzkraftkonstanten des  $\text{NH}_2\text{OH}$  nicht übertragbar.

<sup>25</sup> *E. B. Wilson, jr., J. C. Decius und P. C. Cross, Molec. Vibrations, New York 1955.*

*O-Methylhydroxylamin (4)*

Für das  $\text{CH}_3\text{ONH}_2$  wurde das Säkularproblem des  $\text{NH}_2\text{OH}$  in der Rasse A' wie folgt erweitert:

$S_1$	s	$\nu$ NO
$S_2$	$\alpha$	$\delta$ $\text{NH}_2$
$S_3$	$1/\sqrt{2}(\beta_1 + \beta_2)$	$\gamma$ $\text{NH}_2$
$S_4$	$\gamma$	$\delta$ NOC
$S_5$	t	$\nu$ CO
$S_6$	$1/\sqrt{6}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \delta_1 - \delta_2 - \delta_3)$	$\delta_s$ $\text{CH}_3$
$S_7$	$1/\sqrt{6}(2\delta_1 - \delta_2 - \delta_3)$	$\rho$ $\text{CH}_3$
$S_8$	$1/\sqrt{6}(2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)$	$\delta_{as}$ $\text{CH}_3$

$\gamma$  ( $\nu\text{NOC}$ ),  $\varepsilon$  ( $\nu\text{HCH}$ ) und  $\delta$  ( $\nu\text{HCO}$ ) wurden zu  $109^\circ 28'$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , s und r wie beim  $\text{NH}_2\text{OH}$ , die übrigen Abstände wie folgt angenommen:

$$t = d \text{ OC} = 1,427; u = d \text{ CH} = 1,09 \text{ \AA}.$$

Unter Übertragung und geringfügiger Anpassung der Kraftkonstanten des  $\text{NH}_2\text{OH}$ , des  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ <sup>26</sup>, von  $\text{CH}_3\text{X}$ -Verbindungen<sup>27</sup> sowie nach<sup>28</sup> und<sup>18</sup> gibt folgender, nicht abstandsnormierter Kraftkonstantensatz die beobachteten Frequenzen des  $\text{CH}_3\text{ONH}_2$  einschließlich des vorwiegenden Charakters wieder:

$F_{11}$	3,85	$F_{14}$	0,35	$F_{55}$	5,0	$F_{77}$	0,89
$F_{12}$	— 0,2	$F_{34}$	0,1	$F_{36}$	— 0,05	$F_{48}$	— 0,2
$F_{22}$	0,645	$F_{44}$	1,35	$F_{56}$	— 0,1	$F_{78}$	0,05
$F_{13}$	0,25	$F_{15}$	0,55	$F_{66}$	0,56	$F_{88}$	0,49
$F_{23}$	— 0,06	$F_{35}$	0,04	$F_{17}$	— 0,04		
$F_{33}$	0,53	$F_{45}$	0,2	$F_{47}$	— 0,1		

Alle anderen  $F_{ij} = 0$ .

$\nu$ gef.	$\nu$ ber.	vorwiegender Charakter <sup>35</sup>		
845	829	$S_1$ (62),	$S_3$ (20),	$S_2$ (9)
1605	1603	$S_2$ (80),	$S_3$ (13)	
n. b.	884	$S_3$ (55),	$S_1$ (29),	$S_4$ (9)
460	453	$S_4$ (96),	$S_3$ (11),	$S_8$ (8)
1016	1017	$S_5$ (77),	$S_6$ (11),	$S_1$ (6)
1440	1443	$S_6$ (73),	$S_5$ (16),	$S_8$ (10)
1172	1174	$S_7$ (65),	$S_8$ (25),	$S_9$ (10)
1467	1467	$S_8$ (60),	$S_7$ (21),	$S_6$ (11)

<sup>26</sup> J. M. Freeman und T. Henshall, J. Mol. Structure **1**, 31 (1967/68).

<sup>27</sup> J. Aldous und I. M. Mills, Spectrochim. Acta **18**, 1073 (1962); **19**, 1567 (1963).

<sup>28</sup> H. J. Becher, Fortschr. chem. Forsch. **10**, 156 (1968).

Da eine der beiden Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  nicht beobachtet wurde und  $\nu_1$  und  $\nu_3$  möglicherweise nahe beieinander liegen, wurde dieses Frequenzpaar nicht weiter angepaßt; die Potentialenergieverteilung von  $\nu_1$  und  $\nu_3$  auf  $S_1$  und  $S_3$  ist deshalb ein wenig willkürlich.

### Trimethylsilylhydroxylamin

Analog zu **4** wurde für das Molekül  $H_2NOSiC_3$  ( $C = CH_3$ -Masse) eine NCA durchgeführt. Hierbei stand einerseits die Absicht im Vordergrund, die Zuordnung aus Tab. 8 zu sichern, insbesondere die Frage nach  $\nu$  SiO zu klären, und andererseits erhofften wir Informationen über die Elektronenverteilung in der NOSi-Brücke zu erhalten.

Es wurden die gleichen Symmetriekoordinaten wie beim  $CH_3ONH_2$ , zusätzlich jedoch  $\nu_s$  und  $\nu_{as}$   $SiC_3$ , verwendet.

$S_1$	$s$	$\nu$ NO
$S_2$	$\alpha$	$\delta$ $NH_2$
$S_3$	$1/\sqrt{2}(\beta_1 + \beta_2)$	$\gamma$ $NH_2$
$S_4$	$\gamma$	$\delta$ NOSi
$S_5$	$t$	$\nu$ SiO
$S_6$	$1/\sqrt{3}(u_1 + u_2 + u_3)$	$\nu_s$ $SiC_3$
$S_7$	$1/\sqrt{6}(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 - \delta_1 - \delta_2 - \delta_3)$	$\delta_s$ $SiC_3$
$S_8$	$1/\sqrt{6}(2u_1 - u_2 - u_3)$	$\nu_{as}$ $SiC_3$
$S_9$	$1/\sqrt{6}(2\delta_1 - \delta_2 - \delta_3)$	$\rho$ $SiC_3$
$S_{10}$	$1/\sqrt{6}(2\epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_3)$	$\delta_{as}$ $SiC_3$

Bis auf  $\gamma$  ( $\angle$  NOSi) =  $120^\circ 29'$  wurden alle Winkel zu  $109^\circ 28'$ ,  $t$  und  $u$  zu

$$t = d \text{ SiO} = 1,64; u = d \text{ SiC} = 1,9 \text{ \AA}$$

angenommen.

Die Kraftkonstanten wurden einerseits vom  $H_2NOH$  übertragen, andererseits die inneren  $SiC_3$ -Kraftkonstanten von anderen Trimethylsilyl-Verbindungen<sup>4</sup>, besonders dem  $[(CH_3)_3Si]_2O$  übernommen.

Bis auf SiO und folglich die Zuordnung von  $\nu$  SiO stehen die Ergebnisse der NCA mit der direkten Interpretation der Spektren auf Grund von Gruppenfrequenzen und spektralem Übergang im Einklang.

<sup>29</sup> Diese Annahme ist für  $\angle$  SiON unsicher, aber sinnvoll, da in SiOZ-Verbindungen der Winkel am O-Atom gewöhnlich aufgeweitet ist [s. z. B. H. Bürger, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 1 (1967)]. Jede andere Annahme über  $\angle$  SiON ist jedoch mit der gleichen Unsicherheit wie  $120^\circ$  behaftet. Nimmt man für  $\angle$  SiON  $109^\circ 28'$  an, so erhält man mit dem gleichen Kraftkonstantensatz folgende Frequenzwerte:  $\nu$  NO  $919 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu$  SiO  $735 \text{ cm}^{-1}$ .

Je nach Wahl von  $f$  SiO läßt sich  $\nu$  SiO zwischen etwa 820 und 723  $\text{cm}^{-1}$  errechnen, wenn man entweder  $f$  SiO vom Hexamethyldisiloxan ( $4,27 \text{ mdyn}/\text{\AA}^{30}$ ) übernimmt (4,3) oder zu 3,3, d. h. knapp dem Einfachbindungswert nach Gordy ( $3,48 \text{ mdyn}/\text{\AA}^{31}$ ), festlegt. Alle Zwischenwerte sind nicht sinnvoll, da sie mit keiner der beobachteten Frequenzen in Einklang zu bringen sind.

Ein Wert von etwa 850  $\text{cm}^{-1}$  für  $\nu$  SiO in **1** ließe sich auch über das Raman-Spektrum stützen, denn zwischen 600 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  sind allein die Linien bei 606, 864 und 912  $\text{cm}^{-1}$  polarisiert. Geht man davon aus, daß  $\rho_{\text{as}} \text{CH}_3$  bei  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOZ}$ -Verbindungen ( $Z \neq \text{Si}$ ) gewöhnlich nur zu einer schwachen, depolarisierten Raman-Linie Anlaß gibt [s.<sup>4</sup>;  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3^{32, 33}$ ], so ließe sich die polarisierte Linie bei 864  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$  SiO zuschreiben.

Dennoch erscheint, nicht zuletzt wegen der Nachbarschaft mit  $\nu$  NO, der bei größeren SiON-Winkeln berechneten kleineren Frequenzen für  $\nu$  SiO sowie der Ähnlichkeit des Spektrums mit jenem von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3^{32, 33}$  eine Zuordnung von 864 zu  $\nu$  SiO weniger sinnvoll als 723  $\text{cm}^{-1}$ . Rechnungen zeigen, daß sich  $\nu$  NO und  $\nu$  SiO so stark abstoßen, daß selbst bei Erhöhung der NO/SiO-Wechselwirkungskonstanten über 0,7  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  hinaus (was mit der Erfahrung im Widerspruch steht) sowie bei gleichzeitiger Anhebung von  $f$  SiO auf 5  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  keine Wiedergabe der beobachteten Frequenzen 909 und 864  $\text{cm}^{-1}$  möglich ist. Mit  $f \text{ NO} = 3,8$ ,  $f \text{ SiO} = 4,5$  und  $f \text{ SiO/NO} = 0,6 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  errechnet man  $\nu$  NO zu 938 und  $\nu$  SiO zu 819  $\text{cm}^{-1}$ .

Wegen der verbleibenden Unsicherheit nach dem Ursprung der 723-Bande in **1** kann auch leider zur Klärung der Frage, ob die Entartung von  $\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOZ}$ -Molekülen aufgehoben ist, wie es teilweise angenommen wird<sup>34</sup>, kein Beitrag geliefert werden.

Im einzelnen verteilen sich die Frequenzen auf folgende Schwingungscharaktere  $S_K^{35, 36}$ :

<sup>30</sup> H. Bürger, U. Goetze und W. Sawodny, Spectrochim. Acta **24 A**, 2003 (1968).

<sup>31</sup> W. Gordy, J. Chem. Physics **14**, 305 (1946).

<sup>32</sup> R. Forneris und E. Funck, Z. Elektrochem. **62**, 1130 (1958).

<sup>33</sup> A. N. Lazarew, K. Poiker und E. V. Kukharskaya, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy **3**, 2029 (1967).

<sup>34</sup> A. Marchand, J. Valade, M. T. Forel, M. L. Josien und R. Calas, J. Chim. Phys. **1962**, 1142.

<sup>35</sup> Die Zahlen geben  $V_K = F_{\text{dia}} \cdot L_{\text{ik}}^2 \cdot 100 / \sum_{ij} F_{ij} \cdot L_{\text{ik}} \cdot L_{\text{jk}}$  wieder.

<sup>36</sup> Die Symmetriekraftkonstanten von **1**, **3** und **5** können aus Platzgründen nicht wiedergegeben werden; sie können bei den Autoren angefordert werden.

$\nu$ gef.	$\nu$ ber.	vorwiegender Charakter <sup>35</sup>		
909	914	S <sub>1</sub> (93),	S <sub>3</sub> (19),	S <sub>5</sub> (7)
1590	1589	S <sub>2</sub> (84),	S <sub>3</sub> (13)	
n. b.	851	S <sub>3</sub> (68),	S <sub>2</sub> (17),	S <sub>1</sub> (9)
316	315	S <sub>7</sub> (53),	S <sub>4</sub> (44),	S <sub>9</sub> (26)
723	724	S <sub>5</sub> (88),	S <sub>6</sub> (15),	S <sub>7</sub> (9)
609	609	S <sub>6</sub> (87),	S <sub>5</sub> (5)	
300	297	S <sub>7</sub> (40),	S <sub>9</sub> (24),	S <sub>4</sub> (23)
692	698	S <sub>8</sub> (94)		
212	198	S <sub>9</sub> (44),	S <sub>4</sub> (27),	S <sub>10</sub> (8)
243	244	S <sub>10</sub> (89),	S <sub>4</sub> (5)	

*Bis(trimethylsilyl)methylhydroxylamin und Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin*

Eine Kombination der bisherigen Ergebnisse mit der NCA des  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  ermöglicht eine Berechnung für die Moleküle  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NOCH}_3$  (5) und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NOSi}(\text{CH}_3)_3$  (3). Zu diesem Zweck wurde als Ausgangslösung das Potentialfeld von 4 bzw. 1 mit jenem des  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ <sup>37</sup> unter Annahme einer planaren  $\text{Si}_2\text{NO}$ -Einheit mit  $\angle\text{SiNSi} = 120^\circ$ ,  $d\text{SiC} = 1,88$  und  $d\text{SiN} = 1,72$  Å kombiniert und zur besseren Anpassung an die auf Grund der Ausgangsrechnung wahrscheinlichste Zuordnung verfeinert.

Im einzelnen wurden die bereits aufgeführten Symmetriekoordinaten von  $\text{H}_2\text{NOCH}_3$  und  $\text{H}_2\text{NOSi}(\text{CH}_3)_3$  um jene des  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ <sup>37</sup> [s. a.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ <sup>38</sup>] der Rasse A<sub>1</sub> erweitert und folgende Schwingungen berechnet:

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NOCH}_3$  (5)

Symmetrie- koordinate	$\nu$ gef.	$\nu$ ber.	vorwiegender Charakter <sup>35</sup>		
S <sub>1</sub> $\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$	690	691	S <sub>1</sub> (96),		
S <sub>2</sub> $\delta_{\text{as}} \text{SiC}_3$	244	234	S <sub>2</sub> (77),	S <sub>8</sub> (14),	S <sub>3</sub> (13)
S <sub>3</sub> $\rho \text{SiC}_3$	339	349	S <sub>3</sub> (45),	S <sub>6</sub> (42),	S <sub>2</sub> (8),
S <sub>4</sub> $\nu_{\text{s}} \text{SiNSi}$	551	551	S <sub>13</sub> (34),	S <sub>7</sub> (24),	S <sub>4</sub> (21)
S <sub>5</sub> $\nu \text{NO}$	881	884	S <sub>5</sub> (78),	S <sub>4</sub> (24),	S <sub>11</sub> (6)
S <sub>6</sub> $\delta \text{SiNSi}$	109	108	S <sub>6</sub> (51),	S <sub>3</sub> (34)	
S <sub>7</sub> $\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$	645	643	S <sub>7</sub> (77),	S <sub>4</sub> (25),	S <sub>8</sub> (6)
S <sub>8</sub> $\delta_{\text{s}} \text{SiC}_3$	217	218	S <sub>8</sub> (64),	S <sub>2</sub> (15),	S <sub>3</sub> (7),
S <sub>9</sub> $\nu \text{CO}$	1035	1031	S <sub>9</sub> (79),	S <sub>10</sub> (9),	S <sub>5</sub> (8)
S <sub>10</sub> $\nu_{\text{s}} \text{OCH}_3$	1427	1422	S <sub>10</sub> (83),	S <sub>9</sub> (15),	S <sub>11</sub> (7)
S <sub>11</sub> $\rho \text{OCH}_3$	1174	1174	S <sub>11</sub> (66),	S <sub>12</sub> (25),	S <sub>5</sub> (9)
S <sub>12</sub> $\delta_{\text{as}} \text{OCH}_3$	1450	1450	S <sub>12</sub> (63),	S <sub>11</sub> (23),	S <sub>10</sub> (8)
S <sub>13</sub> $\delta \text{NOC}$	396	411	S <sub>13</sub> (60),	S <sub>4</sub> (30),	S <sub>8</sub> (16)

<sup>37</sup> H. Bürger, F. Höfler und W. Sawodny, in Vorbereitung.

<sup>38</sup> W. D. Horrocks, jr., und F. A. Cotton, Spectrochim. Acta 17, 134 (1961).



Symmetrie- koordinate	$\nu$ gef.	$\nu$ ber.	vorwiegender Charakter <sup>35</sup>			
S <sub>1</sub> $\nu_{\text{as}}$ (N)SiC <sub>3</sub>	687	691	S <sub>1</sub> (93)			
S <sub>2</sub> $\delta_{\text{as}}$ (N)SiC <sub>3</sub>	227	229	S <sub>2</sub> (80),	S <sub>3</sub> (19),	S <sub>6</sub> (7),	S <sub>15</sub> (6)
S <sub>3</sub> $\rho$ (N)SiC <sub>3</sub>	355	366	S <sub>3</sub> (39),	S <sub>6</sub> (38),	S <sub>15</sub> (11),	S <sub>8</sub> (6)
S <sub>4</sub> $\nu$ SiNSi	506	508	S <sub>4</sub> (54),	S <sub>7</sub> (12),	S <sub>15</sub> (10),	S <sub>8</sub> (8)
S <sub>5</sub> $\nu$ NO	971	969	S <sub>5</sub> (92),	S <sub>4</sub> (15),	S <sub>9</sub> (8)	
S <sub>6</sub> $\delta$ SiNSi	n. b.	107	S <sub>6</sub> (52),	S <sub>3</sub> (34)		
S <sub>7</sub> $\nu_{\text{s}}$ (N)SiC <sub>3</sub>	644	640	S <sub>7</sub> (83),	S <sub>4</sub> (20),	S <sub>10</sub> (11)	
S <sub>8</sub> $\delta_{\text{s}}$ (N)SiC <sub>3</sub>	300	281	S <sub>8</sub> (29),	S <sub>11</sub> (22),	S <sub>15</sub> (19),	S <sub>13</sub> (12)
S <sub>9</sub> $\nu$ SiO	713	717	S <sub>9</sub> (77),	S <sub>10</sub> (12),	S <sub>12</sub> (12),	S <sub>4</sub> (6)
S <sub>10</sub> $\nu_{\text{s}}$ (O)SiC <sub>3</sub>	604	608	S <sub>10</sub> (80),	S <sub>9</sub> (6),	S <sub>7</sub> (6)	
S <sub>11</sub> $\delta_{\text{s}}$ (O)SiC <sub>3</sub>	351	330	S <sub>11</sub> (62),	S <sub>15</sub> (27)		
S <sub>12</sub> $\nu_{\text{as}}$ (O)SiC <sub>3</sub>	687	694	S <sub>12</sub> (81),	S <sub>9</sub> (9),		
S <sub>13</sub> $\rho$ (O)SiC <sub>3</sub>	186	183	S <sub>13</sub> (38),	S <sub>8</sub> (34),	S <sub>4</sub> (7),	S <sub>14</sub> (6)
S <sub>14</sub> $\delta_{\text{as}}$ (O)SiC <sub>3</sub>	242	251	S <sub>14</sub> (68),	S <sub>15</sub> (9),	S <sub>13</sub> (8)	
S <sub>15</sub> $\delta$ NOSi	227	218	S <sub>13</sub> (22),	S <sub>14</sub> (20),	S <sub>15</sub> (19),	S <sub>8</sub> (18)

### Diskussion

Die Normalkoordinatenanalyse der Verbindungen NH<sub>2</sub>OH, **1**, **3**, **4** und **5** hat gezeigt, daß sich die Schwingungsspektren mit gleichbleibenden Sätzen von „Standardkraftkonstanten“ bemerkenswert zuverlässig simulieren lassen. Dies bedeutet andererseits, daß in der Reihe der Alkyl- und Trimethylsilyl-hydroxylamine gleichbleibende Bindungsverhältnisse vorliegen, soweit dies aus identischen Kraftkonstanten gefolgert werden kann.

Besonders auffällig ist die mit 3,3 mdyn/Å sehr niedrige SiO-Kraftkonstante. Wie bereits erläutert, ist dieser Wert nicht zweifelsfrei, da wegen der möglichen Überlagerung mit  $\rho$  SiCH<sub>3</sub> nicht zu entscheiden ist, ob  $\nu$  SiO nicht doch bei etwa 850 cm<sup>-1</sup> liegt. Die SiN-Valenzkraftkonstante ist in **3** und **5** mit 3,2–3,5 ( $f$  SiN +  $f'$  SiN = 3,5) mdyn/Å zwar ähnlich wie im Hexamethyldisilazan, dies sollte jedoch nicht zu dem Schluß veranlassen, daß  $f$  SiO auch dem Hexamethyldisiloxan entsprechen sollte, denn es scheint, daß spezifisch in SiOSi-Brücken hohe SiO-Bindungsgrade und Kraftkonstanten auftreten.

Sieht man einmal von dieser Unsicherheit ab, so lassen sich alle Spektren zuverlässig zuordnen. Die NO-Bindung selbst wird weder durch Alkyl- noch Trimethylsilyl-Substitution beeinflusst, und ebenso sind keine Wechselwirkungen über die NO-Brücke hinweg registrierbar. Die NCA zeigt, wie ungeeignet Verschiebungen gekoppelter Valenzschwingungen zu Rückschlüssen auf die Bindungsverhältnisse sind; s. z. B. den Gang von  $\nu$  NO!

Es ist nicht möglich, einen einzigen, exakten Kraftkonstantensatz für das  $\text{NH}_2\text{OH}$  zu finden, und erst recht nicht für die substituierten Hydroxylamine. Die von uns verwendeten Potentialkonstanten sind eine der vielen Möglichkeiten, die Frequenzen wiederzugeben. Daß sie, von Fragmenten (Methylamine, Methylhalogenide, Methanol,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ ) entlehnt, praktisch ohne Modifizierung die Spektren der größeren Moleküle anzunähern gestatten, spricht für ihre sinnvolle Wahl. Wegen der starken Kopplungen dürften Rechenverfahren, die von charakteristischen Schwingungen ausgehen, bei den Hydroxylamin-Derivaten kaum zu übertragbaren und realen Kraftkonstanten führen.

### Experimentelles

Alle Spektren wurden an authentischen<sup>1, 2</sup> Proben, deren Reinheit durch Protonenresonanzspektren überprüft wurde, vermessen. Die Raman-Spektren registrierte ein Cary 81-Spektrograph an 7-mm-Flüssigkeitsküvetten; Polarisationszustände (nach der incident light-Methode) sind geschätzt. Genauigkeit der Raman-Frequenzen  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ .

Zur Aufnahme der IR-Spektren stand für 8 und 9 ein Perkin-Elmer 221 G-Gerät mit Gitter und NaCl/CsBr-Prismen zur Verfügung; Wellenzahlengenauigkeit  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Alle anderen IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis  $70 \text{ cm}^{-1}$  zwischen KBr/CsBr/Lupolen-Fenstern als Filme geeigneter Schichtdicken mit einem Beckman IR-11/12-Gerät vermessen; Wellenzahlgenauigkeit  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Empfindlichkeit der Substanzen erforderte eine Probenvorbereitung im Stickstoffkasten.

Für die Rechnungen benutzten wir ein von Dr. R. Mattes, Münster, geschriebenes Rechenprogramm; die G-Matrizen wurden nach Wilson<sup>25</sup> aufgestellt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen, Herrn Professor Dr. H. Cordes, Braunschweig, für die Erlaubnis zur Benutzung des Raman-Gerätes. Herrn Professor Dr. U. Wannagat, Braunschweig, gebührt unser Dank für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

---

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1010 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Alois Hallwax, Paracelsusgasse 8, A-1030 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19—21, A-1070 Wien.