

Neue Isocyanato- und Isothiocyanatoderivate des Siliciums

Von

F. Höfler, G. Jägerhuber und W. Veigl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Graz, Österreich

(Eingegangen am 25. Februar 1974)

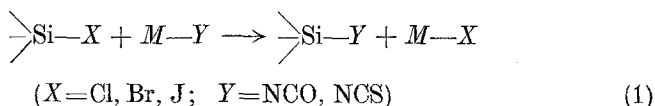
New Isocyanato- and Isothiocyanatosilanes

The preparation of the new silanes $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ and $\text{HSi}(\text{NCS})_3$ from trihalosilanes and silver halogenoides is described. Based on vibrational and nmr spectroscopic arguments the inductive effect of the NCO- and NCS-groups is discussed. The mixed compounds $\text{HSiX}_2(\text{NCO})$ ($X = \text{Cl, Br, I}$), $\text{HSiX}(\text{NCO})_2$ ($X = \text{Cl, Br, I}$), $\text{H}_2\text{SiCl}(\text{NCO})$, $\text{HSiX}_2(\text{NCS})$ ($X = \text{Cl, Br}$) and $\text{HSiCl}(\text{NCS})_2$ are prepared by halogen/halogenoid exchange reactions and are characterized spectroscopically.

Die häufig als Pseudohalogen (Y) bezeichneten Atomgruppen NCO und NCS sind in allen bisher isolierten Verbindungen über das Stickstoffatom an das Siliciumatom gebunden (i -Form)¹. In letzter Zeit sind weitere Strukturfragen dieser Verbindungsklasse von *Sheldrick* und Mitarb.² aktualisiert worden. Danach dürfte die Atomfolge SiNCO bzw. SiNCS generell kolinear angeordnet sein. Als Ergänzung zu unseren eingehenden Untersuchungen an verschiedenartigen Siliciumhalogeniden³⁻⁶ galt unser Interesse zunächst den noch nicht bekannten Verbindungen Tris(isocyanato)silan, $\text{HSi}(\text{NCO})_3$, und Tris(isothiocyanato)silan, $\text{HSi}(\text{NCS})_3$. Es zeigte sich, daß ihre Darstellung einige Besonderheiten aufweist, die bei der Einführung der Pseudohalogengruppen in längerkettige Perhalogensilane beachtet werden müssen. Aus spektroskopischen Messungen an diesen HSiY_3 -Molekülen und den Mischhalogeniden $\text{HSiX}_n\text{Y}_{3-n}$ ($X = \text{Halogen}$) erwarteten wir Aussagen über den induktiven Effekt der NCO- und der NCS-Gruppe.

Darstellung von $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ und $\text{HSi}(\text{NCS})_3$

Das gebräuchlichste Verfahren zur Knüpfung einer Si—Y-Bindung besteht in der Umsetzung eines Silylhalogenids mit einem Metallpseudo-halogenid unter Feuchtigkeitsausschluß:



Bei der Darstellung von $\text{Si}(\text{NCO})_4$ aus SiCl_4 liefert nach *Forbes* und *Anderson*⁷ eine Suspension von AgNCO in Benzol die günstigsten Ausbeuten (78—86%), $\text{Pb}(\text{NCO})_2$ liegt etwas schlechter (62%)⁸; mit KNCO lassen sich in Benzol nur 2%, in Äther/Eisessig 30% $\text{Si}(\text{NCO})_4$ gewinnen (*Goubeau*⁹). Unsere eigenen Versuche ergaben mit KNCO in Acetonitril eine Verbesserung auf 38%. In Dimethoxyäthan trat KNCO mit SiCl_4 nicht in Reaktion. Demgegenüber ist die Darstellung von $\text{Si}(\text{NCS})_4$ aus SiCl_4 unproblematischer. Die Ausb. beträgt mit $\text{Pb}(\text{NCS})_2$ ohne Lösungsmittel oder in Benzol (*Reynolds*¹⁰), mit AgNCS oder NH_4NCS in Benzol (*Anderson*¹¹) bzw. mit KNCS in Acetonitril (eigene Versuche) jeweils rund 85%.

Bereits *Forbes* und *Anderson*¹² versuchten, aus HSiCl_3 durch Metallsalzkonzersion gemäß Gl. (1) $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ herzustellen. Sie verwendeten überschüssiges AgNCO bzw. $\text{Pb}(\text{NCO})_2$ in Benzol, erhielten jedoch nur $\text{Si}(\text{NCO})_4$ neben $[(\text{OCN})_3\text{Si}]_2\text{O}$ und freiem Silicium. Wir wiederholten die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen AgNCO in gekühltem Benzol. Beim Zutropfen von HSiCl_3 kam es zu einer exothermen Reaktion, die allerdings weniger heftig verlief als mit SiCl_4 . Gleichzeitig färbte sich die Suspension infolge Ausscheidung von metallischem Silber rötlichbraun (freies Silicium trat nicht auf). Die Bildung des Silbers, dessen Menge nach Beendigung der Reaktion etwa 15% des Einsatzes erreichte, ist auf die bekannte^{12, 13} Reduktionswirkung der SiH-Gruppe zurückzuführen; gleichzeitig entstehen entsprechende Mengen an $\text{Si}(\text{NCO})_4$ und H_2 . Die destillative Aufarbeitung der filtrierten Lösung ergab nach einer geringen Menge $\text{HSiCl}(\text{NCO})_2$ als teilsubstituiertem Produkt die Isocyanate $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ und $\text{Si}(\text{NCO})_4$ in dem zunächst überraschend kleinen Mengenverhältnis von etwa 1 : 4. Es zeigte sich, daß zugleich mit den Redoxvorgängen auch eine durch die Anwesenheit von Isocyanaten begünstigte Dismutierung von HSiCl_3 zu SiCl_4 , H_2SiCl_2 und H_3SiCl abgelaufen war. SiCl_4 wurde bevorzugt durch NCO-Gruppen substituiert, die leichter flüchtigen Silane H_2SiCl_2 und H_3SiCl blieben teils unumgesetzt im Lösungsmittel, teils wurden sie vom angewandten N_2 -Schutzgasstrom abgeführt. Bei der Reaktion zwischen KNCO und HSiCl_3 in Acetonitril war eine teilweise Dismutierung in SiCl_4 und das selbstentzündliche SiH_4 festzustellen. Als

einziges cyanathältiges Reaktionsprodukt entstand in mäßiger Ausbeute $\text{Si}(\text{NCO})_4$.

Unter Bedachtnahme auf die von *Eaborn*¹⁴ aufgestellte „Konversionsreihe“ wurde in einer weiteren Variante HSiJ_3 mit AgNCO in Benzol umgesetzt. Als Resultat ergab sich ein Gemisch von $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ und $\text{Si}(\text{NCO})_4$ im Molverhältnis von etwa 3 : 2. Die Menge an elementarem Silber (10%) und auch das Ausmaß der Dismutierung (zu SiJ_4 , H_2SiJ_2 und H_3SiJ) waren geringer als im Falle von HSiCl_3 . Der durch die Heterogenität der Reaktion bedingte unvollständige Umsatz fällt hier jedoch stärker ins Gewicht als bei den vorstehenden Versuchen. Weiters läßt sich $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ wegen der ähnlichen Siedepunkte nicht völlig

Tabelle 1. *Versuche zur Darstellung von $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ und $\text{HSi}(\text{NCS})_3$*

HSiX_3	<i>MY</i>	Lösungsmittel	gebildete Si-Pseudohalogenide
HSiCl_3	AgNCO	Benzol	$\text{HSi}(\text{NCO})_3$ (15%), $\text{Si}(\text{NCO})_4$ (62%)
HSiCl_3	KNCO	Acetonitril	$\text{Si}(\text{NCO})_4$ (17%)
HSiJ_3	AgNCO	Benzol	$\text{HSi}(\text{NCO})_3$ (25%), $\text{Si}(\text{NCO})_4$ (17%)
HSiCl_3	AgNCS	Benzol	$\text{Si}(\text{NCS})_4$ (52%)
HSiCl_3	KNCS	Acetonitril	$\text{Si}(\text{NCS})_4$ (53%)
HSiJ_3	AgNCS	Benzol	$\text{HSi}(\text{NCS})_3$ (71%), $\text{Si}(\text{NCS})_4$ (7%)

frei von H_2SiJ_2 erhalten, so daß seine Darstellung aus HSiCl_3 und AgNCO vorteilhafter erscheint.

Das Reaktionsverhalten der Thiocyanate unterscheidet sich bei analoger Versuchsdurchführung von dem der Cyanate in mehrfacher Hinsicht (Tab. 1). So ergab eine benzolische Suspension von AgNCS mit der drittelmolaren Menge HSiCl_3 nur $\text{Si}(\text{NCS})_4$, jedoch kein $\text{HSi}(\text{NCS})_3$; damit im Einklang wurden größere Mengen freien Silbers nachgewiesen (rund 30% des Einsatzes).

Die Umsetzung von KNCS und HSiCl_3 in Acetonitril lieferte im Gefolge einer sehr weitgehenden Dismutierung SiH_4 und $\text{Si}(\text{NCS})_4$. Die Darstellung von $\text{HSi}(\text{NCS})_3$ gelang schließlich aus AgNCS und HSiJ_3 in guter Ausbeute; $\text{Si}(\text{NCS})_4$ entstand dabei nur in untergeordneter Menge. Die Bildung von gemischten Verbindungen $\text{HSiX}_n(\text{NCS})_{3-n}$ konnte in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet werden. Tab. 1 faßt die in den verschiedenen Ansätzen erzielten Ausbeuten zusammen und zeigt deutlich, daß die Wahl des Halogensilans, des Metallsalzes wie auch des Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung sein kann.

$\text{HSi}(\text{NCO})_3$ ist eine farblose Flüssigkeit, $\text{HSi}(\text{NCS})_3$ eine weiße Festsubstanz von stechendem Geruch, die bei längerem Einwirken von

Luft Schwefel abscheidet. Beide Verbindungen sind mäßig hydrolysenempfindlich. Einige physikalische Eigenschaften sowie die Analysenwerte sind Tab. 2 zu entnehmen.

Äquilibrierungen zu gemischt substituierten Verbindungen
 $\text{HSiX}_n\text{Y}_{3-n}$

Aus früheren Versuchen hatte sich ergeben, daß thermische Halogenaustauschreaktionen am Silicium stark von sterischen Faktoren abhängen^{4, 6, 15}. Im besonderen konnten bei Verwendung von Trihalogen-

Tabelle 2. *Physikalische Eigenschaften und Analysen*

	HSi(NCO)_3	HSi(NCS)_3
Sdp. (°C/Torr)	151/738	71/0,05
Schmp. (°C)		35
D_4^{20}	1,3521	1,3731
n_D^{20}	1,4510	n_D^{30} 1,6681*
Molgew. ber.	155,15	203,34
gef.**	161	207
% C ber.	23,23	17,72
gef.	23,06	17,92
% H ber.	0,65	0,50
gef.	0,80	0,53
% Si ber.	18,10	13,81
gef.	17,92	13,55

* An der unterkühlten Schmelze bestimmt.

** Ebullioskopisch in Äther.

silanen HSiX_3 relativ niedrige Reaktionstemperaturen eingehalten werden (25—100°). In den untersuchten Systemen $\text{HSiX}_3/\text{HSiX}_3'$ und $\text{HSiX}_3/\text{SiX}_4'$ ($X, X' = \text{Halogen}$) stellte sich eine statistische Verteilung der Halogensubstituenten ein, während die SiH-Gruppe intakt blieb⁴.

Wir führten nun entsprechende Äquilibrierungsversuche in den Systemen $\text{HSiX}_3/\text{HSiY}_3$ und $\text{HSiX}_3/\text{SiY}_4$ durch ($Y = \text{NCO}, \text{NCS}$); der Reaktionsverlauf wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Austauschgeschwindigkeit nimmt mit schwerer werdendem Halogen bzw. Pseudohalogen ab, sie ist bei den Pseudohalogenen geringer als bei den Halogenen. Beim Erhitzen von HSiCl_3 und HSi(NCO)_3 auf 100° wurde nach 25 Stunden ein statistisches Gleichgewicht¹⁶ erreicht. HSiCl_3 und HSi(NCS)_3 traten bei dieser Temperatur in geringerem Ausmaß in Reaktion, bei weiterem Erhitzen auf 120° wurde HSi(NCS)_3 weitgehend aufgezehrt; es bildeten sich größere Mengen an HSiCl(NCS)_2 , als einer

Tabelle 3. Produkte aus Äquilibrierungsgleichgewichten bei 100°

Reaktanden*	Reaktionszeit	Hydridosilane	$\text{SiX}_n\text{Y}_{3-n}$
$\text{HSiCl}_3, \text{Si}(\text{NCO})_4$	4 Tage	HSiCl_3 (27%), $\text{HSiCl}_2(\text{NCO})$ (37%), $\text{HSiCl}(\text{NCO})_2$ (17%), $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ (6%), H_2SiCl_2 (7%), $\text{H}_2\text{SiCl}(\text{NCO})$ (5%), H_3SiCl (1%)	$\text{Si}(\text{NCO})_4, \text{SiCl}(\text{NCO})_3,$ $\text{SiCl}_2(\text{NCO})_2, \text{SiCl}_4$
		HSiCl_3 (69%), $\text{HSiCl}_2(\text{NCS})$ (16%), $\text{HSiCl}(\text{NCS})_2$ (3%), H_2SiCl_2 (12%)	$\text{Si}(\text{NCS})_4, \text{SiCl}(\text{NCS})_3,$ SiCl_4
		HSiBr_3 (47%), $\text{HSiBr}_2(\text{NCO})$ (31%), $\text{HSiBr}(\text{NCO})_2$ (11%), $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ (1%), H_2SiBr_2 (10%)	$\text{Si}(\text{NCO})_4, \text{SiBr}(\text{NCO})_3,$ $\text{SiBr}_2(\text{NCO})_2$ (?), SiBr_4
		HSiBr_3 (75%), $\text{HSiBr}_2(\text{NCS})$ (14%), H_2SiBr_2 (11%)	$\text{Si}(\text{NCS})_4, \text{SiBr}(\text{NCS})_3,$ SiBr_4
$\text{HSiJ}_3, \text{Si}(\text{NCO})_4$	6 Tage	HSiJ_3 (44%), $\text{HSiJ}_2(\text{NCO})$ (25%), $\text{HSiJ}(\text{NCO})_2$ (12%), H_2SiJ_2 (6%), H_3SiJ (13%)	$\text{Si}(\text{NCO})_4, \text{SiJ}(\text{NCO})_3,$ SiJ_4

* Molverhältnis 4 : 3.

statistischen Verteilung entsprach. Die Austauschgeschwindigkeiten $v_{\text{Cl/NCO}}$ und $v_{\text{Cl/NCS}}$ betragen vergleichsweise rund 50 bzw. 20% von $v_{\text{Cl/J}}$. Bei beiden Reaktionen trat auch eine geringfügige Dismutierung des HSiCl_3 zu SiCl_4 und H_2SiCl_2 auf.

Die Äquilibrierungen von HSiX_3 und SiY_4 (Molverhältnis 4:3) nahmen einen etwas anderen Verlauf. Bei etwa 80° begann zwar der Austausch Halogen/Pseudohalogen. Erhitzte man zur Vervollständigung auf 100°, ließ sich jedoch eine mit längerer Reaktionsdauer zunehmende Dismutation des Trihalogensilans HSiX_3 in SiX_4 , H_2SiX_2 und (teilweise) H_3SiX feststellen. Aus diesem Grund wurde die Reaktionstemperatur nicht weiter erhöht. Da die Trihalogensilane in reinem Zustand oder in anderen Gemischen bei diesen Temperaturen stabil sind, scheint wie bei den im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Versuchen die Dismutierung durch die Anwesenheit von Pseudohalogengruppen katalysiert zu werden. Die Gleichgewichtseinstellung dauerte bei 100° 4–6 Tage, das ist etwa 8–12mal länger als in Systemen $\text{HSiX}_3/\text{SiX}_4$ ^{4–6}. Die Verteilung der Substituenten X und Y erfolgte nicht-statistisch. Die relativen Konzentrationen der SiH-Species ergaben sich durch Integration der Protonensignale (Tab. 3), jene der übrigen Verbindungen ließen sich aus den Intensitäten charakteristischer Schwingungsfrequenzen angenähert ermitteln. Im allgemeinen sind die Ausgangsverbindungen (HSiX_3 und SiY_4) und ihre Monosubstitutionsprodukte (HSiX_2Y und SiXY_3) begünstigt. Lediglich im System Cl/NCO war ein weitergehender Austausch festzustellen, in den zu einem Teil auch das entstandene H_2SiCl_2 einbezogen war. In den übrigen Systemen setzte sich die reaktionsträgere Species H_2SiX_2 nicht weiter um. Überraschend weit ging die Dismutierung im Falle von HSiJ_3 , wo die Menge an H_3SiJ jene von H_2SiJ übertraf. Eine Ursache hierfür dürfte in der Heterogenität des Ausgangsgemisches liegen; HSiJ_3 und Si(NCO)_4 sind nicht mischbar.

¹H-NMR-Spektren

Die Protonensignale der von uns untersuchten Pseudohalogensilane sind durch die Quadrupoleigenschaften der an das Silicium gebundenen Stickstoffatome verbreitert. Tab. 4 stellt die NMR-Parameter $\tau(\text{SiH})$ und $J(^{29}\text{SiH})$ zusammen. Für HSi(NCO)_3 und HSi(NCS)_3 ergeben sich relativ hohe Werte der Kopplungskonstante $J(^{29}\text{SiH})$, die mit dem s-Charakter der SiH-Bindung in Beziehung gesetzt werden kann. Berechnet man aus den J -Werten nach der Methode von Jensen¹⁸ effektive Elektronegativitäten für die beiden Pseudohalogen substituente, so sind sie zwischen die Halogene Br und J einzustufen ($\alpha_{\text{Br}} = 2,39$, $\alpha_{\text{NCS}} = 2,17$, $\alpha_{\text{NCO}} = 2,09$, $\alpha_{\text{J}} = 1,98$ eV). Die Werte für

$\tau(\text{SiH})$ und $J(^{29}\text{SiH})$ der Mischverbindungen ordnen sich wie auch bei den gemischten Trihalogensilanen zwischen die Werte der Endglieder HSiX_3 und HSiY_3 in der Weise ein, daß die von *Malinowski*¹⁹ und *Jensen*¹⁸ nach der Art einer quadratischen Abhängigkeit formulierten „paarweisen“ Additivitätsbeziehungen gelten.

Tabelle 4. $^1\text{H-NMR-Daten}$ in den Reihen $\text{HSiX}_3/\text{HSiY}_3$ sowie von H_2SiCl_2 und $\text{H}_2\text{SiCl}(\text{NCO})$ [$\tau(\text{SiH})$ in ppm, $J(^{29}\text{SiH})$ in Hz]

	HSiCl_3 ¹⁷	$\text{HSiCl}_2(\text{NCO})$	$\text{HSiCl}(\text{NCO})_2$	$\text{HSi}(\text{NCO})_3$
J	364	356	343	333
τ	3,88	4,34	4,79	5,30
	HSiCl_3	$\text{HSiCl}_2(\text{NCS})$	$\text{HSiCl}(\text{NCS})_2$	$\text{HSi}(\text{NCS})_3$
J	364	357	347	338
τ	3,88	4,30	4,73	5,15
	HSiBr_3 ¹⁸	$\text{HSiBr}_2(\text{NCO})$	$\text{HSiBr}(\text{NCO})_2$	$\text{HSi}(\text{NCO})_3$
J	354	352	343	333
τ	3,70	4,02	4,55	5,30
	HSiBr_3	$\text{HSiBr}_2(\text{NCS})$	HSi_2Cl_2 ¹⁸	$\text{H}_2\text{SiCl}(\text{NCO})$
J	354	—	286	—
τ	3,70	4,00	4,54	4,88
	HSiJ_3 ⁴	$\text{HSiJ}_2(\text{NCO})$	$\text{HSiJ}(\text{NCO})_2$	$\text{HSi}(\text{NCO})_3$
J	325	—	—	333
τ	5,51	5,33	5,21	5,30

Schwingungsspektren

In der Literatur finden sich bereits mehrere fundierte Untersuchungen^{20–22} über die charakteristischen Frequenzen von SiNCO - und SiNCS -Gruppen. Danach ist die Zuordnung der Valenzschwingungen unproblematisch, im Bereich der Deformationsschwingungen herrscht dagegen noch keine endgültige Klarheit. Erschwerend wirken sich bei letzteren vor allem zufällige Entartungen und die geringen Intensi-

täten einiger Banden aus; in einer neueren Arbeit schlossen einige Autoren² aus Mikrowellendaten auf eine ungewöhnlich tiefe Lage ($< 60 \text{ cm}^{-1}$) einer SiNC-Deformations-schwingung. Zur Klärung dieser Fragen dienliche Normalkoordinatenbehandlungen an solchen Verbindungen stehen noch aus, sind jedoch für die nächste Zeit geplant.

Die Moleküle $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ bzw. $\text{HSi}(\text{NCS})_3$ besitzen 27 Grundschwingungen, von denen unter Zugrundelegung von C_{3v} -Symmetrie

Tabelle 5. Schwingungsspektren von $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ und $\text{HSi}(\text{NCS})_3$ [cm^{-1}]

IR	Raman	Zuordnung	IR	Raman	
(verdeckt)	—	$\nu \text{SiH} (A_1)$	2270 m	2272 w, p	
2342 sh	—	$\nu_{\text{as}} \text{NCO}(\text{S})''(A_1)$	2100 vs	2100 vw	
2275 vs, b	2275 vw	$\nu_{\text{as}} \text{NCO}(\text{S})''(E)$	1985 vs, b	1991 vw	
	1469 vs, p	$\nu_{\text{s}} \text{NCO}(\text{S})''(A_1)$	—	1041 vs, p	
1464 s		$\nu_{\text{s}} \text{NCO}(\text{S})''(E)$	1056 s	1060 w	
843 vs	845 w	$\delta \text{SiH} (E)$	815 s	817 m	
698 vs	—	$\nu_{\text{as}} \text{SiN}_3(E)$	560 vs, b	—	
	620 w, b	$\delta \text{NCO}(\text{S})(A_1, E, E)$	480 s	535 w	
609 s					
528 w					500 sh
564 m	566 vs, p	$\nu_{\text{s}} \text{SiN}_3(A_1)$	460 m	461 vs, p	
—	380 w, p	$\delta_{\text{s}} \text{SiN}_3(A_1)$	—	309 w, p	
333 vw, b	331 w	$\delta \text{SiNC}(A_1, E, E)$	—	—	
—	—				140 w
—	—				—
—	288 m			$\delta_{\text{as}} \text{SiN}_3(E)$	—

7 in die Rasse A_1 , 2 (nicht beobachtbare) in die Rasse A_2 und 9 zweifach entartete in die Rasse E fallen. A_1 - und E-Schwingungen sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv. Die Zahl der beobachteten Banden ist geringer, ihre in Tab. 5 gegebene Zuordnung stützt sich vorläufig auf jene der Tetrakisverbindungen $\text{Si}(\text{NCO})_4$ ^{20, 21} und $\text{Si}(\text{NCS})_4$ ²². Als praktisch lagekonstant erweisen sich die Valenzschwingungen der Pseudohalogenruppen, die als $\nu_{\text{as}} \text{NCO}(\text{S})''$ und $\nu_{\text{s}} \text{NCO}(\text{S})''$ beschrieben werden können. Die sehr intensive $\nu_{\text{as}} \text{NCO}''$ überdeckt in $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ die SiH-Valenzschwingung; in $\text{HSi}(\text{NCS})_3$ besitzt νSiH den hohen Wert von $2270/2272 \text{ cm}^{-1}$. Nach den Korrelationsbeziehungen von *Thompson* und *Smith* ergibt sich hieraus für eine NCS-Gruppe eine höhere Induktivitätskonstante ($\sigma^* = 3,14$) bzw. *Gordysche* Elektronegativität ($\chi = 3,20$) als für ein Cl-Atom ($\sigma^* = 2,94$, $\chi = 2,97$). Diese Einordnung des NCS-Substituenten stimmt nicht mit der aus NMR-Daten erhaltenen überein und zeigt somit Grenzen derartiger

Korrelationsbetrachtungen auf²⁵. Es kann jedoch festgehalten werden, daß die NCO- und NCS-Gruppe am Siliciumatom als stark elektro-negative Gruppen wirksam sind; die Bezeichnung „Pseudohalogen“ ist daher aus dieser Sicht gerechtfertigt.

Die SiH-Pendelschwingung liegt bei 844 bzw. 816 cm^{-1} ; sie ist zu einem Teil mit $\nu_{\text{as}}\text{SiN}_3$ verkoppelt²⁶. $\nu_{\text{s}}\text{SiN}_3$ tritt als sehr starke Raman-Bande auf und liegt erwartungsgemäß höher als in den Molekülen

Tabelle 6. Charakteristische Banden einiger gemischt substituierter Verbindungen [$\bar{\nu}$ in cm^{-1}]

Verbindung	$\bar{\nu}$	angenäherte Schwingungsform
HSiCl ₂ (NCO)	828	δ SiH
	812	δ SiH
	510	$\nu_{\text{s}} \text{SiCl}_2 + \nu \text{SiN}$
HSiCl(NCO) ₂	841	δ SiH
	530	$\nu_{\text{s}} \text{SiN}_2 + \nu \text{SiCl}$
SiCl(NCO) ₃	475	$\nu_{\text{s}} \text{SiN}_3 + \nu \text{SiCl}$
SiCl ₂ (NCO) ₂	457	$\nu_{\text{s}} \text{SiCl}_2 + \nu_{\text{s}} \text{SiN}_2$
HSiCl ₂ (NCS)	2260	νSiH
	815	δSiH
	805	δSiH
	478	$\nu_{\text{s}} \text{SiCl}_2 + \nu \text{SiN}$
	402	$\nu_{\text{s}} \text{SiBr}_2$
HSiBr ₂ (NCO)	808	δSiH
	779	δSiH
HSiBr(NCO) ₂	833	δSiH
	510	$\nu_{\text{s}} \text{SiN}_2$
SiBr(NCO) ₃	422	$\nu_{\text{s}} \text{SiN}_3$

CH₃SiY₃ und SiY₄. Über die Größen der SiN-Valenzkraftkonstanten wird ebenfalls die geplante Normalkoordinatenanalyse Aufschluß geben.

In den gemischt substituierten Verbindungen bleiben die Valenzschwingungen $\nu_{\text{s}}, \nu_{\text{as}}\text{NCO}(\text{S})$ ebenfalls unbeeinflusst. Einige charakteristische Gerüstfrequenzen sind in Tab. 6 zugeordnet.

Experimenteller Teil

Darstellung von HSi(NCO)₃: Zu einer Suspension von 114 g (0,76 Mol) trockenem AgNCO in 350 ml eisgekühltem Benzol wird aus einem gekühlten Tropftrichter eine Lösung von 34,3 g (0,253 Mol) HSiCl₃ in 80 ml Benzol zugetropft (exotherme Reaktion, rostrote bis schwarze Färbung durch Bildung feinteiligen elementaren Silbers). Nach mehrstdg. Nachrühren bei Raumtemp. wird filtriert; der Niederschlag enthält etwa 12% freies Silber. Aus dem Filtrat wird das Benzol größtenteils am Rotavapor ent-

fernt, anschließend wird über eine wirksame Kolonne fraktioniert destilliert. Bei 151° gehen 6 g $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ über (15,3%), $\text{Si}(\text{NCO})_4$ verbleibt im Rückstand.

Die Reaktion mit HSiJ_3 als Halogenkomponente wird analog durchgeführt. Die Ausbeuten an $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ sind höher, doch läßt sich das ebenfalls entstandene H_2SiJ_2 nur schwierig abtrennen.

Darstellung von $\text{HSi}(\text{NCS})_3$: Zu einer Suspension von 33,5 g (0,20 Mol) sorgfältig getrocknetem AgNCS in 100 ml eisgekühltem Benzol wird eine gekühlte Lösung von 27,6 g (0,067 Mol) HSiJ_3 in 50 ml Benzol zugetropft. Die Bildung von AgJ ist deutlich zu beobachten; elementares Silber entsteht in geringerem Ausmaß als oben. Nach beendeter Zugabe wird 8 Stdn. bei 0° und weitere 8 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration (der Niederschlag enthält etwa 8% Ag) und Abdampfen des Lösungsmittels wird fraktioniert destilliert. Nach einem geringen Vorlauf (Trijodsilan) werden bei 71°/0,05 Torr 9,6 g $\text{HSi}(\text{NCS})_3$ erhalten (70,5%). Der Destillationsrückstand besteht überwiegend aus $\text{Si}(\text{NCS})_4$.

Äquilibrierungsreaktionen: Die Komponenten wurden in NMR-Röhrchen bzw. abgeschmolzene Ampullen abgefüllt und erhitzt. Die wasserstoffhaltigen Äquilibrierungsprodukte können durch fraktionierte Destillation, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, isoliert werden [z. B. $\text{HSiCl}_2(\text{NCO})$: Sdp.₇₄₀ 64°].

Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren diente ein Jeol JNM C-60 H-Gerät, die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 221-Spektrometer, die Raman-Spektren mit einem Spex-Ramalog (He/Ne-Laseranregung) gemessen. Die Autoren sind Herrn Prof. Dr. E. Hengge für stete Förderung, dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 C. H. van Dyke, *Organometallic Compounds of the Group IV Elements (A. G. MacDiarmid, Hrsg.), Part I, Vol. 2, S. 147 ff. New York: Marcel Dekker. 1972.*
- 2 C. Glidewell, A. G. Robiette und G. M. Sheldrick, *Chem. Phys. Letters* **16**, 526 (1972).
- 3 F. Höfler, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 547 (1971).
- 4 E. Hengge und F. Höfler, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 768 (1971).
- 5 F. Höfler und W. Veigl, *Angew. Chem.* **83**, 977 (1971); *Angew. Chem. internat. Ed.* **10**, 919 (1971).
- 6 F. Höfler und H. D. Pletka, *Mh. Chem.* **104**, 1 (1973).
- 7 G. S. Forbes und H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 761 (1940).
- 8 R. G. Neville und J. J. McGee, *Inorg. Synth.* **8**, 23 (1966).
- 9 J. Goubeau und D. Paulin, *Chem. Ber.* **93**, 1111 (1960).
- 10 J. E. Reynolds, *J. Chem. Soc.* **89**, 397 (1906).
- 11 H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 3049 (1947).
- 12 G. S. Forbes und H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1703 (1944).
- 13 H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4785 (1959).
- 14 C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* 3077 (1950).
- 15 H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2091 (1950).

- ¹⁶ *K. Moedritzer*, *Organomet. React.* **2**, 1 (1970).
¹⁷ *E. A. V. Ebsworth* und *J. J. Turner*, *J. Chem. Phys.* **36**, 2628 (1962).
¹⁸ *M. A. Jensen*, *J. organomet. Chem.* **11**, 423 (1968).
¹⁹ *E. R. Malinowski* und *T. Vladimiroff*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3575 (1964).
²⁰ *J. Goubeau*, *E. Heubach*, *D. Paulin* und *I. Widmaier*, *Z. anorg. allg. Chem.* **300**, 194 (1959).
²¹ *F. A. Miller* und *G. L. Carlson*, *Spectrochim. Acta* **17**, 977 (1961).
²² *G. L. Carlson*, *Spectrochim. Acta* **18**, 1529 (1962).
²³ *H. W. Thompson*, *Spectrochim. Acta* **16**, 238 (1960).
²⁴ *A. L. Smith* und *N. C. Angelotti*, *Spectrochim. Acta* **15**, 412 (1969).
²⁵ *S. a. H. Bürger* und *W. Kilian*, *J. organomet. Chem.* **18**, 299 (1969).
²⁶ *F. Höfler*, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 760 (1972).

Doz. Dr. F. Höfler
Institut für Anorganische Chemie
Technische Hochschule Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Österreich