

Molekülstrukturbestimmung von Trimethylazidosilan mittels der Elektronenbeugung an Gasen

MARWAN DAKKOURI und HEINZ OBERHAMMER

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm *

(Z. Naturforsch. 27 a, 1331–1335 [1972]; eingegangen am 20. Mai 1972)

The molecular structure of Trimethylazidosilane, $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_\alpha\text{N}_\beta\text{N}_\omega$, was determined by electron diffraction of gases. In contrary to published results this molecule has neither C_{3v} - nor C_s -symmetry but C_1 -symmetry. The following results for the geometrical parameters were obtained:

$$\begin{aligned} r_a(\text{N}_\omega-\text{N}_\beta) &= 1.150 \text{ \AA} \pm 0.011, & r_a(\text{N}_\beta-\text{N}_\alpha) &= 1.198 \text{ \AA} \pm 0.008, & r_a(\text{Si}-\text{N}) &= 1.734 \text{ \AA} \pm 0.007, \\ r_a(\text{Si}-\text{C}) &= 1.854 \text{ \AA} \pm 0.003, & r_a(\text{C}-\text{H}) &= 1.082 \text{ \AA} \pm 0.003, \\ & \angle \text{Si}-\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta = 128^\circ \pm 1.6^\circ, & \angle \rho &= 36.2^\circ \pm 4.9^\circ \\ (\rho \text{ is the out-of } \text{C}_1\text{SiN}_\alpha\text{-plane angel of the Azidochaine about the Si}-\text{N}_\alpha\text{-bond}), \\ & \angle \text{N}_\alpha-\text{Si}-\text{C}_1 = 107^\circ \pm 3.1^\circ, & \angle \text{N}_\alpha-\text{Si}-\text{C}_2 &= 110.1^\circ \pm 3.2^\circ, & \angle \text{N}_\alpha-\text{Si}-\text{C}_3 &= 105.2^\circ \pm 2.6^\circ, \\ & \angle \text{C}_1-\text{Si}-\text{C}_2 = 110.4^\circ \pm 2.9^\circ, & \angle \text{C}_1-\text{Si}-\text{C}_3 &= 108.8^\circ \pm 3.1^\circ, \\ & \angle \text{C}_2-\text{Si}-\text{C}_3 = 115^\circ \pm 3.4^\circ & \text{and } \angle \text{Si}-\text{C}-\text{H} &= 114.2^\circ \pm 1.6^\circ. \end{aligned}$$

Nachdem im Jahre 1962 von verschiedenen Arbeitsgruppen erstmals über eine erfolgreiche Darstellung von Trimethylazidosilan berichtet wurde^{1–6}, galt nunmehr das Interesse einiger Autoren der Strukturaufklärung dieser Verbindung sowie deren Isosteren des Typs R_3SiXYZ ($\text{XYZ} = \text{NCO}$, NCS , und $\text{R} = \text{H}$, CH_3). Doch weder die vollständigen Schwingungsspektren (IR-^{3, 5, 7, 8} und Raman-Spektren^{8, 9} mit teilweise sich widersprechenden Interpretationen dieser Spektren und Zuordnungen ihrer Banden), noch das Mikrowellenspektrum⁵, das allerdings nur qualitativ gedeutet wurde, und die Elektronenspektren⁵ konnten bis heute eine endgültige befriedigende Klärung der Strukturfrage dieser Verbindung herbeiführen.

Während WIBERG et al.⁷ auf Grund seiner IR-Untersuchungen und der Ergebnisse seiner zahlreichen chemisch-präparativen Arbeiten über Azidosilanderivate¹⁰ zu dem Schluß kam, daß es sich im $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ um ein lineares $\text{SiN}_\alpha\text{N}_\beta\text{N}_\omega$ -Gerüst handeln muß, folgert BÜRGER aus seinen IR- und Raman-Messungen⁸, daß dieses Gerüst am N_α -Atom schwach gewinkelt sein muß. Außerdem schließt der letztere Autor aus der von ihm berechneten Valenzkraftkonstante für die $\text{Si}-\text{N}$ -Bindung ($3,0 - 3,2 \text{ mdyn/\AA}$) eine Verstärkung dieser Bindung durch $(p \rightarrow d)_\pi$ -Anteile aus. Andere Autoren hingegen sehen in der außerordentlich hohen thermischen Stabilität dieser Verbindung einen Hinweis auf eine dative $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindung. Das Hauptziel dieser Ar-

beit soll darin bestehen, auf Grund der Elektronenbeugungsergebnisse zu entscheiden, ob ein lineares oder ein gewinkeltes $\text{Si}-\text{N}-\text{N}-\text{N}$ -Gerüst im Trimethylazidosilanmolekül vorliegt und wie stark in diesem Falle diese Winkelung ist. Außerdem sollen hiermit die früheren Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe^{11, 12}, welche das $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsproblem am Siliciumatom betreffen, weiter fortgesetzt werden.

Experimentelles

Die für diese vorliegende Untersuchung verwendete Probe wurde von der Firma EGA-Chemie, Steinheim, mit einem Reinheitsgrad von GC 99% erhalten. Die Reinheit dieser Probe wurde IR-spektroskopisch vor und nach den Beugungsaufnahmen geprüft. Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden mit dem Balzers KD-G2-Diffraktograph¹³ bei Düse-Photoplate-Abständen von 500 mm und 250 mm gemacht. Die Beschleunigungsspannung war jeweils ca. 60 kV. Die mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO für beide Kameraabstände ermittelte Wellenlänge betrug

$$\lambda_{500} = 0,049164 \text{ \AA} \pm 0,000013$$

bzw.

$$\lambda_{250} = 0,049274 \text{ \AA} \pm 0,000016$$

für die beiden Kameraabstände.

Der Gasdruck in der Beugungskammer betrug während des Experimentes $3 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die Proben temperatur wurde bei ca. 290 °K und die Temperatur der Gaseinlaßdüse bei 318 °K gehalten.

Die Bereiche für die modifizierte Intensitätsfunktion $M(s)$ erstreckten sich von $s = 2 \text{ \AA}^{-1}$ bis $s = 17 \text{ \AA}^{-1}$ für den 500 mm-Abstand und $s = 6 \text{ \AA}^{-1}$ bis 34 \AA^{-1} für den 250 mm-Abstand.

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. DAKKOURI, Abt. für Physikal. Chemie, Zentrum Chemie-Physik-Mathematik, Universität Ulm, D-7900 Ulm, Oberer Eselsberg O 26.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Strukturanalyse

In Abb. 1, Kurve A, ist die aus dem Experiment nach dem üblichen Auswerteverfahren¹⁴ für den gesamten s -Bereich erhaltene modifizierte molekulare Intensitätsfunktion $sM^{\text{exp}}(s)$ dargestellt. Abb. 2, Kurve A, zeigt die durch Fourier-Transformation von $sM^{\text{exp}}(s)$ berechnete experimentelle Radialverteilungsfunktion (RVF^{exp}). Eine große Anzahl von Molekülmodellen wurde angenommen und die entsprechenden Intensitätsfunktionen $M^{\text{theo}}(s)$ berech-

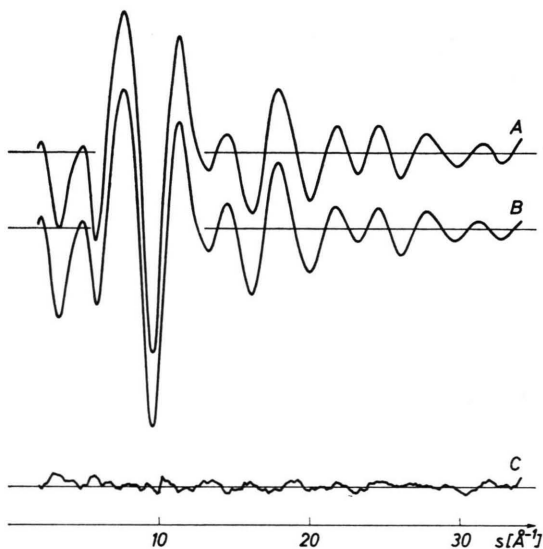


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion:
A $sM^{\text{exp}}(s)$, B $sM^{\text{theo}}(s)$,
C Differenzkurve $sM^{\text{exp}}(s) - sM^{\text{theo}}(s)$.

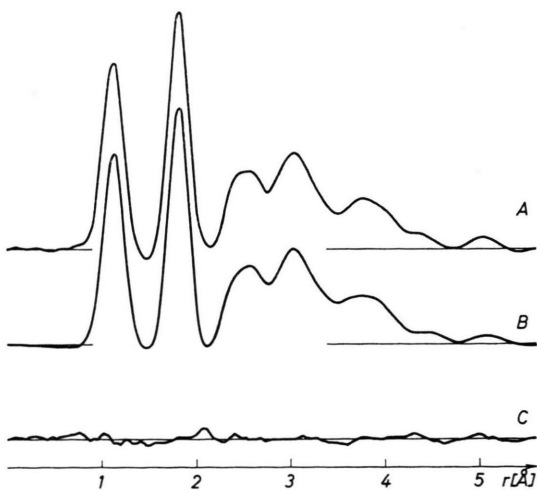


Abb. 2. Radialverteilungsfunktion:
A RVF^{exp}(r), B RVF^{theo}(r),
C RVF Differenzkurve RVF^{exp} - RVF^{theo}.

net, deren Strukturparameter mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MkF) verfeinert und jedesmal mit der experimentellen Intensitätsfunktion verglichen.

Die experimentelle Intensitätsfunktion wurde mit einer Gewichtsfunktion, deren Hauptdiagonale folgende Werte hatte, multipliziert:

$$\begin{aligned} w_i &= \exp\{-a(5 - s_i)\} & \text{für } s < 5 \text{ Å}^{-1}, \\ w_i &= 1 & \text{für } 5 \leq s \leq 28 \text{ Å}^{-1}, \\ w_i &= \exp\{-b(s_i - 28)\} & \text{für } s > 28 \text{ Å}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Konstanten a und b wurden derart bestimmt, daß $w(2) = 0,25$ und $w(34) = 0,1$ betrug. Alle in Tab. 2 angeführten Schwingungsamplituden (l_{ij}) wurden zunächst angenommen, dann davon 12 mit dem MkF-Verfahren sukzessive verfeinert. Zu Beginn wurde unter der Annahme einer C_{3v} -Symmetrie für das gesamte Molekül und von Tetraederwinkeln sowohl am Siliciumatom als auch an den Kohlenstoffatomen der erste Teil in der Radialverteilungskurve (bis $r = 2 \text{ Å}$) Abb. 2 ohne weitere Schwierigkeiten angepaßt.

Anders lag der Fall bei der Ermittlung der ungebundenen interatomaren Abstände. Hier zeigten sich sofort erhebliche Schwierigkeiten in der Anpassung der theoretischen Radialverteilungsfunktion an die experimentelle RVF. Diese Schwierigkeiten äußerten sich in erster Linie bei dem Versuch, die $C \dots N_{\beta, \omega}$ - sowie die $Si \dots N_{\beta, \omega}$ -Abstände anzupassen.

Unter Beibehaltung der lokalen C_{3v} -Symmetrie der $Si(CH_3)_3$ -Gruppe wurde der Winkel zwischen der $Si-N$ -Bindung und der Azidokette eingeführt. Verschiedene Modelle mit immer kleiner werdenden $Si-N_\alpha-N_\beta$ -Winkel (γ) sind berechnet worden. Während der Variation dieses Winkels wurde die Azidokette in gauge-Stellung relativ zu zwei Methylgruppen festgehalten. Die beste Annäherung zwischen RVF^{theo} und RVF^{exp} war durch die verbesserten Lagen der $Si \dots N_{\beta, \omega}$ -Abstände beim Erreichen von $\gamma = 130^\circ$ zu beobachten. Das Erscheinen von neuen Peaks bzw. Schultern in der RVF-Kurve verursacht vor allem durch das Auftreten der nunmehr verschiedenen $N_\beta \dots C$ - bzw. $N_\omega \dots C$ -Abstände, machte jedoch die Einführung eines Torsionswinkels ϱ um die $Si-N_\alpha$ -Bindung für die Azidokette – bezogen auf eine $CSi-N_\alpha$ -Ebene – notwendig. Die nunmehr asymmetrische Lage der Azidogruppe relativ zur Trimethylsilylgruppe hat zur Folge, daß die C_{3v} -Symmetrie am zentralen Si-Atom aufgegeben werden

mußte. Im ersten Schritt wurden drei verschiedene C—Si—N-Winkel eingeführt, wobei die Projektionen der C—Si—C-Winkel auf eine Ebene senkrecht zur Si—N_α-Bindung bei 120° festgehalten wurden.

Ausgehend einmal von der winkelhalbierenden Ebene des Winkels C—Si—C und zum anderen von der C—Si—N-Ebene wurde der Winkel ϱ und die drei verschiedenen C—Si—N_α-Winkel im MkF-Verfahren der Verfeinerung unterworfen. Gleich wie die Startwerte für diese Winkel waren, konvergierten sie nach einigen Iterationsschritten zu den in Tab. 1 angegebenen Werten.

Eine große Schwierigkeit bereitet die Anpassung des Peaks zwischen 2,8 Å und 3,5 Å, da mehr als 10 verschiedene Abstände darunter liegen. Die beste Anpassung zwischen RVF^{theo} und RVF^{exp} in diesem Bereich konnte schließlich — da das Maximum dieses Peaks vorwiegend durch die drei C...C-Abstände bestimmt wird — erst durch die Wahl von drei verschiedenen von 120° abweichenden Projektionswinkeln erzielt werden (Tab. 1). Dies hat als Konsequenz, daß die anfangs angenommene lokale C_{3v}-Symmetrie der drei Methylgruppen nicht mehr zutrifft.

Die letzte Verfeinerung mit dem Verfahren der MkF für den Winkel γ führte zu dem Endwert von

128°, und für den Winkel ϱ resultierte der Wert von 36,2° — ausgehend von der C₁—Si—N-Ebene im Uhrzeigersinn (Abb. 3) —. Alle Versuche, die zum Ziel hatten, die restlichen gravierenden Differenzen zwischen den RVF^{theo}- und RVF^{exp}-Kurven in dem Bereich von 4,2 Å bis 5,2 Å zu beseitigen, führten nicht zum Erfolg.

Einer dieser Versuche bestand darin, einen Winkel N_α—N_β—N_ω am N_β-Atom in der Si—N—N—N-Ebene einzuführen. Auch dieser Versuch lieferte keine besseren Ergebnisse. In einem weiteren Versuch wurde zusätzlich zum N—N—N-Winkel — unter Beibehaltung des Winkels γ — ein neuer Winkel eingeführt, der eine Drehung der N_β—N_ω-Bindungsachse um die der N_α—N_β-Bindung erlaubt. Doch die MkF-Analyse (unter Freigabe dieser drei Winkel) führte wieder zum gestreckten NNN-Gerüst. Aus allen diesen Versuchen ergab sich immer wieder entweder eine Übereinstimmung von N_ω...C₂ oder von N_ω...C₃ in der RVF, jedoch nicht von beiden Abständen gleichzeitig. Dieses Verhalten wird später in der Diskussion zu deuten versucht. Die Kurven B in den Abb. 1 und 2 geben die mit Hilfe des besten Modells (Tab. 1 und 2) theoretisch berechnete modifizierte molekulare Intensitätsfunktion bzw. Radialverteilungsfunktion.

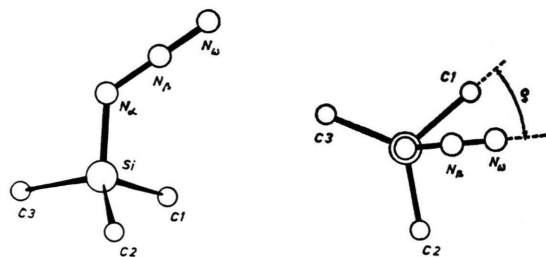


Abb. 3. Struktur von (CH₃)₃SiN₃.

Tab. 1. Geometrische Parameter für (CH₃)₃SiN₃.
Alle Werte sind r_a-Werte.

Si—N	1,734 ± 0,007 Å	N _α —Si—C ₁	107,0 ± 3,1°
N _α —N _β	1,198 ± 0,008 Å	N _α —Si—C ₂	110,1 ± 3,2°
N _β —N _ω	1,150 ± 0,011 Å	N _α —Si—C ₃	105,2 ± 2,6°
Si—C	1,854 ± 0,003 Å	C ₁ —Si—C ₂	110,4 ± 2,9°
C—H	1,082 ± 0,003 Å	C ₁ —Si—C ₃	108,8 ± 3,1°
Si—N _α —N _β	128,0 ± 1,6°	C ₂ —Si—C ₃	115,0 ± 3,4°
ϱ *	36,2 ± 4,9°	Si—C—H	114,2 ± 1,6°

* Winkel ϱ ist in Abb. 3 erklärt.

Die Literatur kennt zahlreiche Beispiele, die von starken Abweichungen in der Zuordnung eines Moleküls einer bestimmten Punktgruppe berichten, je

Tab. 2. Schwingungsamplituden für (CH₃)₃SiN₃.

Si—N _α	0,052 ± 0,006 Å	N _β ...C	0,134 ± 0,022 Å
N _α —N _β =N _β —N _ω	0,045 ± 0,005 Å	N _ω ...C	0,138 ± 0,026 Å
Si—C	0,055 ± 0,003 Å	C...C	0,075 ± 0,02 Å
C—H	0,080 ^a	Si...H	0,118 ± 0,018 Å
Si...N _β	0,092 ± 0,012 Å	N _α ...H	0,130 ^a
Si...N _ω	0,128 ± 0,016 Å	N _β ...H=N _ω ...H	0,180 ^a
N _α ...N _ω	0,068 ± 0,007 Å	C...H	0,140 ^a
N _α ...C	0,086 ± 0,011 Å	H...H	0,190 ^a

^a Schwingungsamplitude ist angenommen.

nachdem, ob die Strukturaufklärung mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie oder mittels der Elektronenbeugung vorgenommen wurde. Das sind allerdings Abweichungen, die oft weder mit dem Erreichen der Leistungsgrenzen noch mit der Natur der Methode gerechtfertigt werden können. Als Beispiele hierfür sollen hier die Strukturen der Moleküle $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ ¹⁵ und $\text{ClSi}(\text{NCO})_3$, Cl_3SiNCO , $\text{Si}(\text{NCO})_4$ ¹⁶ genannt werden, die mit beiden oben erwähnten Methoden untersucht worden sind.

In Tab. 3 sind die Winkel Si–N–A in den bisher bekannten Molekülstrukturen der hier interessierenden Siliciumpseudohalogenide des Typs

$\text{X}_n\text{Si}(\text{NA})_{4-n}$ (X = H, Cl, Me und A = CO, CS, NN)

zusammengestellt. Vergleicht man diese Winkel miteinander, so stellt man fest, daß der Wert von 128°

Tab. 3. Vergleich des Si–N–A-Valenzwinkels in einigen Silylpseudohalogenidderivaten.

Verbindung	X	X–Si–N–A	A	Ref.
H_3SiNCO	H_3	180°	CO	18
H_3SiNCS	H_3	180°	CS	19
H_3SiNNN	H_3	<180°	NN	17
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$	$(\text{CH}_3)_3$	150°	CO	15
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$	$(\text{CH}_3)_3$	154°	CS	15
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNNN}$	$(\text{CH}_3)_3$	128°	NN	*
$\text{Si}(\text{NCO})_4$	—	146,4°	CO	16
$\text{ClSi}(\text{NCO})_3$	Cl	145°	CO	16
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$	Cl_2	136°	CO	16
Cl_3SiNCO	Cl_3	138°	CO	16

* Diese Arbeit.

im $(\text{CH}_3)_3\text{SiNNN}$ den kleinsten Si–N–A-Valenzwinkel in der oben erwähnten Reihe darstellt. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten ist schwer zu finden. Möglicherweise führt der Elektronendruck von seiten der Methylgruppen zu einer weitgehenden Entkopplung bzw. Schwächung der Wechselwirkung zwischen den freien d-Orbitalen am Siliciumatom und den freien p-Elektronen am N-Atom; oder, was dasselbe besagt, die Potentialbarriere zwischen der kolinearen und gewinkelten Anordnung der Azidogruppe mit der Si–N-Bindung scheint sehr klein zu sein. Es scheint ganz allgemein für die oben erwähnte Reihe des Typs $\text{X}_n\text{Si}(\text{NA})_{4-n}$ zuzutreffen, daß ein Übergang der Azidogruppe von der linearen in die mehr oder weniger gewinkelte Lage durch eine Änderung der elektronischen Umgebung am Silicium- oder Stickstoffatom, d. h. Variation der

Substituenten X und/oder A verursacht wird. Wie stark oder wie gering diese Winkelung ist, hängt lediglich von der Natur dieser Substituenten ab. Weiterhin ist bekannt, daß die Substitution von Wasserstoffatomen in den Silylpseudohalogeniden durch Methylgruppen einen nicht unerheblichen Einfluß auf den SiY-Abstand in dieser Verbindungsklasse bewirkt, wobei hier Y ein sp^2 - oder sp -hybridisiertes Atom bedeutet. Während der Si–N-Abstand im Silylisocyanat 1,699 Å¹⁸ und im Silylisothiocyanat 1,714 Å¹⁹ beträgt, vergrößert sich dieser Abstand um 0,061 Å im Trimethylsilylisocyanat¹⁵ und um 0,066 Å im Trimethylsilylisothiocyanat¹⁵. Auch während man für den Si–C-Abstand im $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 1,826 Å²⁰ gefunden hat, beträgt diese Bindungslänge 1,865 Å¹¹ im $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.

Nimmt man nun an, daß diese Verhältnisse auf einen Vergleich zwischen den Molekülen H_3SiN_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ übertragbar sind, so müßte der Si–N-Abstand im Azidosilan kürzer als 1,734 Å sein. Doch da die Strukturdaten vom Azidosilan bis heute noch fehlen und nur qualitative Aussagen von EBSWORTH¹⁸ bezüglich des Si–N–N-Winkels vorliegen, kann schwerlich eine ausführliche Diskussion über die Veränderung der Bindungsverhältnisse – speziell Abstände und Winkel – zwischen dem Siliciumatom und seinen Nachbaratomen beim Übergang von H_3SiN_3 zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ – ähnlich wie von H_3SiNCO zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ – geführt werden.

Über die relative Stellung der Methylgruppen bzw. der Wasserstoffatome in $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ kann nur soviel gesagt werden, daß die Wahl eines Molekülmodells, in dem die Methylwasserstoffatome in bezug auf die Si–N_α-Bindung in gauge-Stellung stehen, bessere Übereinstimmung mit der experimentellen RVF liefert, als wenn die Methylwasserstoffatome in eclipsed-Stellung stehen.

Betrachtet man die Schwingungsamplituden (Tab. 2), so fällt sofort auf, daß die der ungebundenen Abstände relativ groß sind. Das ist besonders der Fall bei $l_{(\text{N}_\beta\ldots\text{C})}$ und $l_{(\text{N}_\omega\ldots\text{C})}$, was auf eine große Torsionsschwingung der NNN-Kette hindeutet. Diese ist wahrscheinlich der Grund für die bei der Anpassung der N_β...C- und N_ω...C-Abstände in der RVF aufgetauchten Schwierigkeiten. Es ist sogar nicht auszuschließen, daß auf Grund einer niedrigen Potentialschwelle die NNN-Kette eine innere Rotation um die Si–N-Bindung ausführt.

Der Vergleich zwischen dem aus der Shomaker-Stevenson-Gleichung errechneten Wert von 1,80 Å für die Si–N-Bindung und dem hier gefundenen Wert von 1,734 Å im Trimethylazidosilan läßt eine Deutung im Sinne einer Verstärkung der Si–N-Bindung durch eine dative ($p \rightarrow d$)- π -Bindung zu.

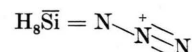
Zusammenfassend kann festgestellt werden:

1. Das $\text{SiN}_\alpha\text{—N}_\beta\text{N}_\omega$ -Gerüst in dem hier von uns untersuchten Azidosilan besitzt entgegen den Voraussagen schwingungsspektroskopischer Untersuchungen weder einen linearen noch am N_α -Atom schwach gewinkelten Aufbau, sondern einen steilen Si–N–N-Winkel.

2. Die Geometrie dieses Moleküls ist weder mit der C_{3v} - noch mit der C_s -Punktgruppe, sondern mit der C_1 -Punktgruppe am besten zu beschreiben.

3. Der relativ kurze Si–N-Abstand von 1,734 Å im $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ läßt eine erhöhte Bindungsordnung bzw. das Vorliegen einer ($p \rightarrow d$)- π -Bindung vermuten. Jedoch spricht der kleine Si– N_α – N_β -Winkel gegen diese Vermutung. Aber es ist aus vielen Un-

tersuchungen an analogen Siliciumverbindungen bekannt, daß die Winkelvariationen in der unmittelbaren Nachbarschaft zum Siliciumatom keinerlei Aussagekraft bezüglich der ($p \rightarrow d$)- π -Bindungshypothese besitzen, da diese von der Natur der Nachbaratome stark abhängen²¹. Außerdem vertrat Ebsworth bei der Strukturuntersuchung von H_3SiN_3 die Ansicht, daß trotz der nicht linearen SiNNN-Kette in diesem Molekül die Möglichkeit einer ($p \rightarrow d$)- π -Überlappung zwischen Silicium und Stickstoff nicht auszuschließen ist. Er postulierte für dieses Molekül die folgende Grenzstrukturformel:



Diese Überlegungen können auf das von uns hier untersuchte Trimethylazidosilan übertragen werden.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage Herrn Prof. W. ZEIL als Leihgabe zur Verfügung gestellt hat und Herrn Professor W. ZEIL für die Unterstützung dieser Arbeit.

- ¹ L. BIRKOFER, A. RITTER u. P. RICHTER, *Angew. Chem.* **74**, 293, 494 [1962]; *Chem. Ber.* **96**, 2750 [1963].
- ² W. SUNDERMEYER, *Angew. Chem.* **74**, 717, 875 [1962]; *Chem. Ber.* **96**, 1293 [1963].
- ³ J. W. CONNOLLY u. G. URRY, *Inorg. Chem.* **1**, 718 [1962].
- ⁴ R. WEST u. J. S. THAYER, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1763 [1962].
- ⁵ J. THAYER u. R. WEST, *Inorg. Chem.* **3**, 889 [1964].
- ⁶ a) N. WIBERG, F. RASCHIG u. R. SUSTMANN, *Angew. Chem.* **74**, 388, 716 [1962]; b) N. WIBERG u. K. H. SCHMID, *Angew. Chem.* **76**, 380 [1964].
- ⁷ N. WIBERG u. B. NERUDA, *Chem. Ber.* **99**, 740 [1966].
- ⁸ H. BÜRGER, *Mh. Chem.*, Bd. **96**, 1710 [1965].
- ⁹ M. GOTTAUF, Dissertation, Universität Köln 1963.
- ¹⁰ a) N. WIBERG u. W.-C. JOO, *J. Organometal. Chem.* **22**, 333 [1970]; b) N. WIBERG, W.-C. JOO u. P. OLBERT, *J. Organometal. Chem.* **22**, 341 [1970]; c) N. WIBERG u. W.-C. JOO, *J. Organometal. Chem.* **22**, 349 [1970].
- ¹¹ W. ZEIL, J. HAASE u. M. DAKKOURI, *Disc. Faraday Soc.* **47**, 149 [1969].
- ¹² W. ZEIL, R. GEGENHEIMER, S. PFERRER u. M. DAKKOURI, im Druck.
- ¹³ W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, *Z. Instrumentenk.* **74**, 84 [1966].
- ¹⁴ H. OBERHAMMER, *Z. Naturforsch.* **25a**, 1497 [1970].
- ¹⁵ K. KIMURA, K. KATADA u. S. H. BAUER, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 416 [1966].
- ¹⁶ R. L. HILDERBRANDT u. S. H. BAUER, *J. Mol. Structure* **3**, 325 [1969].
- ¹⁷ a) E. A. v. EBSWORTH u. M. J. MAYS, *J. Chem. Soc.* **3450** [1964]; b) E. A. v. EBSWORTH, D. R. JENKINS u. T. M. SUGDEN, *Proc. Chem. Soc.* **21** [1963].
- ¹⁸ M. C. L. GERRY, J. c. THOMPSON u. T. M. SUGDEN, *Nature* **211**, 846 [1966].
- ¹⁹ D. R. JENKINS, R. KEWLEY u. T. M. SUGDEN, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1284 [1962].
- ²⁰ M. C. L. GERRY u. T. M. SUGDEN, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2091 [1965].
- ²¹ E. A. v. EBSWORTH, in: *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Vol. 1, Part I, Verlag Dekker, New York 1968.