

Spektroskopischer Nachweis eines Bis(amino)silylens

M. Veith^{*a}, E. Werle^a, R. Lisowsky^a, R. Köppe^b und H. Schnöckel^{*b}

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes^a,
W-6600 Saarbrücken

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^b,
W-8000 München 2

Eingegangen am 17. Januar 1992

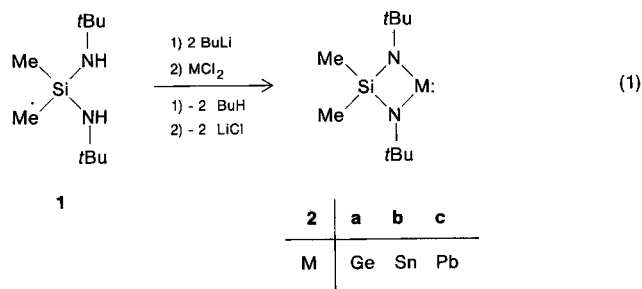
Key Words: Silicon(IV) diazide / Photolysis / Matrix isolation / Silylene, bis(amino)-

Spectroscopic Identification of a Bis(amino)silylene

The photolysis of the silicon diazide **3a** in benzene solution and in an Ar matrix is described. Both irradiations cause the elimination of 3 equivalents of N₂. Loss of N₂ from **3a** in benzene leads to the formation of the analytically investigated product or products **4** of uncertain structure. However, the

matrix photolysis of **3a** results in a compound which is stable up to 77 K and has been identified as the bis(amino)silylene **2d** by comparison of its IR spectra with those of the homologous Sn and Ge compound.

Substitution der Wasserstoff-Atome im Bis(amino)silan **1**^[1] durch zweiwertige Elemente der 4. Hauptgruppe führt zu cyclischen Carben-analogen Amiden **2a–2c**. Diese Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil und liegen in nicht koordinierenden Lösemitteln monomer vor^[2a,b] [Gl. (1)].

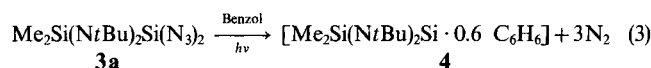


In der vorliegenden Arbeit wird der Frage nachgegangen, ob auch zweiwertiges Silicium auf diese Weise stabilisiert werden kann. Bisher ist ein solches *Bis(amino)silylen* unbekannt; in jüngster Zeit sind die Synthesen von zwei bei Normalbedingungen stabilen Verbindungen beschrieben worden, in denen Silicium formal zweiwertig vorliegt, Si(Me₅C₅)₂ und Si[C(PMe₂)₃]₂^[3–5].

Als Edukt zur Darstellung eines Bis(amino)silylens **2d** (M = Si) schien das vor kurzem von uns synthetisierte Si-

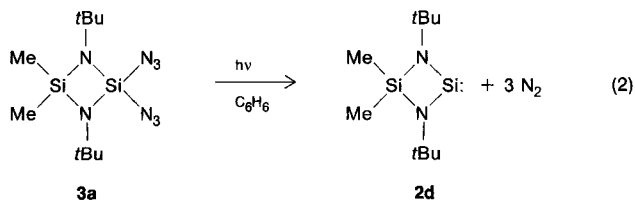
lylazid **3a**^[6] besonders geeignet. Die thermolytische oder photochemische Abspaltung von Distickstoff sollte zumindest intermediär zur Zielverbindung **2d** führen [Gl. (2)].

Führt man eine Photolyse an der Verbindung **3a** in Benzol durch, so erhält man neben der erwarteten Menge an Distickstoff als isolierbares Produkt nicht **2d**, sondern eine Verbindung bzw. ein Verbindungsgemisch der analytischen Zusammensetzung Me₂Si(NtBu)₂Si · 0.6 C₆H₆ (**4**) [Gl. (3)].



4 ist röntgenamorph, und das ¹H-NMR-Spektrum in Benzol enthält eine Vielzahl von Resonanz-Signalen, was auf ein Gemisch bzw. ein Oligomer oder ein Polymer hinweist. Weiterhin ist **4** im Vakuum (10⁻³ Torr) bis 70 °C nicht flüchtig; danach zersetzt sich die Substanz, was auch im Massenspektrum zu erkennen ist. Bei 55 °C (40 eV) läßt sich bereits das Cyclodisilazan Me₂Si(NtBu)₂SiMe₂ neben anderen Silazanen nachweisen. Im IR-Spektrum von **4** sind keine Azid-Banden mehr vorhanden; im Vergleich mit den Spektren von **2d** und **3a**^[6] sind die Absorptions-Banden verschoben, ohne daß neue auftreten. Es kann mit Sicherheit nicht entschieden werden, ob das in der Elementaranalyse gefundene Benzol bzw. der Kohlenwasserstoff chemisch gebunden oder nur als eingeschlossenes Lösungsmittel vorliegt.

Auch die analoge Photolyse des von uns dargestellten Germaniumdiazids Me₂Si(NtBu)₂Ge(N₃)₂ (**3b**)^[7] liefert trotz nachgewiesener Abspaltung von N₂ nicht das bekannte und stabile Bis(amino)germylen **2a**, sondern nicht auftrennbare Gemische von bisher unbekanntem Substanzen. Die Photolyse der Diazide **3a** bzw. **3b** in Benzol ist offensichtlich zur Darstellung der niedervalenten Verbindungen **2a** bzw. **2d** ungeeignet. Möglicherweise treten bei Belichtung mit energiereicher Strahlung reaktive Intermediate auf, die mit



sich selbst oder mit dem Lösemittel reagieren, bevor sie ein Bis(amino)carben-analoges Molekül bilden können. Vergleicht man diese Befunde mit der analogen Photolyse von Bis(*tert*-butyl)silyldiazid in Gegenwart von unterschiedlichen kleinen Molekülen, so werden die hier gefundenen Ergebnisse verständlich^[8]. Um solche und ähnliche Sekundärreaktionen zu unterdrücken, haben wir die Bestrahlung des Silylazids **3a** in einer Argon-Matrix durchgeführt (siehe auch Darstellung von Silanitrenen^[9]).

Hierzu wurde das Silylazid gemeinsam mit einem Überschuß an Argon auf einer Kältefläche kondensiert. Anschließend wurde die Matrix mit dem Gesamt-Spektrum einer Hg-Lampe bestrahlt, wobei sich mit Hilfe eines FT-IR-Gerätes der Reaktionsablauf verfolgen ließ. Bereits nach einer Belichtungsdauer von 10 Minuten ist kein Edukt mehr nachzuweisen; das Silylazid **3a** hat sich vollständig zersetzt. Abb. 1 gibt eine Zusammenstellung der IR-Spektren der Verbindungen **2a**, **2b** und des Photolyseproduktes von **3a** wieder. Ein Vergleich der Spektren zeigt deutlich, daß Lagen und Intensitäten der stärksten Absorptionsbanden übereinstimmen. Ferner weisen einige Absorptionsbanden mit steigender Masse des Elements M in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{M}$: die zu erwartende geringfügige Verschiebung zu kleineren Wellen-

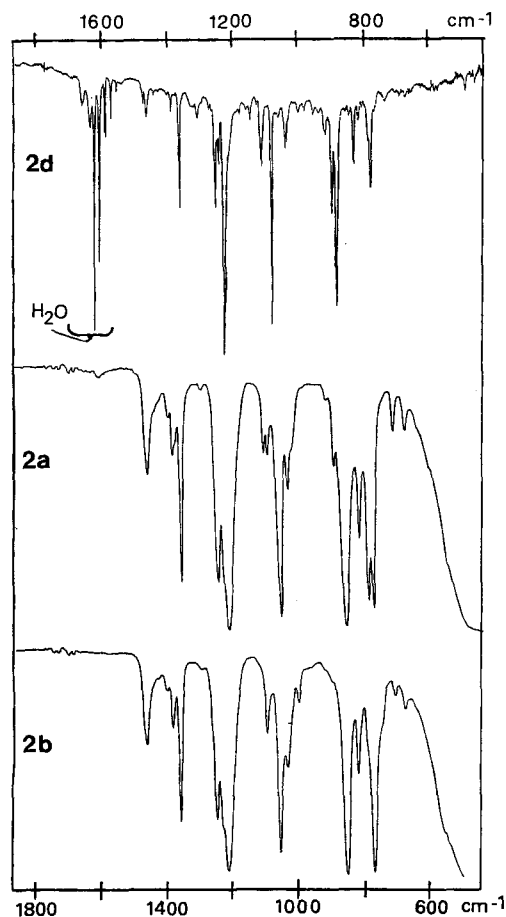


Abb. 1. Die IR-Spektren von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{M}$ [M = Si (**2d**; Matrix), Ge (**2a**; Film), Sn (**2b**; Film)] im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 1800$ und 400 cm^{-1} ; die zusätzlichen Schwingungsbanden zwischen $\tilde{\nu} = 1700$ und 1500 cm^{-1} im Spektrum von **2d** rühren von aufkondensiertem Wasser und dienen gleichzeitig zur Eichung

zahlen auf (vgl. Exp. Teil). Auch die schwächeren Absorptionsbanden im Spektrum des Photolyseproduktes von **3a** zeigen eine gute Übereinstimmung hinsichtlich Lage und Intensität mit denen der Verbindungen **2a** und **2b**.

Bei der Diskussion der Spektren (Abb. 1) kann man für die Moleküle **2d**, **2a** und **2b** ein sehr ähnliches Schwingungsverhalten erwarten, da in diesen gleichstrukturierten Spezies von 38 Atomen nur jeweils eines ersetzt wird. Diese Erwartung entspricht dem experimentellen Befund. Da das substituierte Atom Teil eines Vierringes ist, sollten hauptsächlich Veränderungen der Ringschwingungen beobachtet werden. Darüberhinaus sind nur dann Frequenzänderungen in den Spektren zu erwarten, wenn Schwingungsbewegungen angrenzender Gruppen hinsichtlich ihrer Energie mit den Ringschwingungen vergleichbar sind. Dies ist für die SiC_2 -Valenz- und die $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Rockingschwingung der Fall.

Wenn man in einer ersten Näherung die schwierigen Kopplungsverhältnisse zwischen den SiN_2M -Ringschwingungen, den SiC_2 -Valenzschwingungen und den Rockingbewegungen der Si-Methyl-Gruppen^[10-12] vernachlässigt, lassen sich in einer vereinfachten Zuordnungsbetrachtung die Frequenzänderungen der Verbindungen **2d**, **2a** und **2b** im Bereich von $\tilde{\nu} = 900 \text{ cm}^{-1}$ ^[13] wie folgt plausibel machen: Die intensiven Banden bei $\tilde{\nu} = 883$ (**2d**), 853 (**2a**) und 845 cm^{-1} (**2b**) müssen den in der Regel starken Absorptionen der Rockingbewegungen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Die Frequenz dieser Normalschwingung wird offensichtlich durch Beimischung von Ringschwingungen beeinflusst, so daß die frequenzhöchste Absorption für das Silylen, die frequenzniedrigste für das Stannylene beobachtet wird.

Die Banden bei $\tilde{\nu} = 830$ (**2d**), 814 (**2a**) und 811 cm^{-1} (**2b**) ordnen wir aufgrund ihrer geringen Intensität SiC_2 -Valenzschwingungen zu. Die unterschiedlichen Frequenzen in den drei Verbindungen sind auf unterschiedliche Kopplungen mit den Ringschwingungen zurückzuführen. Die am meisten rotverschobene Absorption wird demnach folgerichtig bei der Sn-Verbindung **2b** beobachtet.

Die Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 781$ (**2d**), 771 (**2a**) und 764 cm^{-1} (**2b**) sollten den überwiegenden Charakter von SiN_2 -Valenzschwingungen haben. Infolge der unterschiedlichen Beeinflussung durch SiN_2 -Schwingungen wird somit die frequenzhöchste Absorption für das Silylen, die frequenzniedrigste für das Stannylene gemessen. Die in der Reihenfolge **2d** \rightarrow **2a** \rightarrow **2b** steigende Intensität dieser Banden wird durch die gleiche Abfolge wachsender Polarität der SiN_2 -Gruppe plausibel.

Die Analyse der Spektren in Abb. 1 zeigt demnach, daß bei der Photolyse der Verbindung **3a** das Bis(amino)silylen **2d** entstanden ist. Beim Aufwärmen und Entfernen des Argons im Vakuum ist dieses Bis(amino)silylen bis zu einer Temperatur von ca. 77 K stabil. Bei weiterer Erwärmung ändert sich das IR-Spektrum deutlich^[14]. Im Vergleich zur analogen Photolyse von Bis(*tert*-butyl)silyldiazid, die zu mehreren Primärprodukten führt^[8], wovon Di-*tert*-butylsilylen nur eine der Komponenten darstellt, ist die hier vorgestellte Reaktion wesentlich einfacher und einheitlicher. Auch eine Silamin-Bildung in Analogie zur Photolyse von

2,2-Diazidohexamethyltrisilan^[15] wird nicht beobachtet. Offenbar begünstigt die cyclische Struktur das Entstehen und die relative Stabilität des Bis(amino)silylens **2d**.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Schutzgasatmosphäre ausgeführt. — IR: Perkin-Elmer PE-597, Bruker 113 v (FT). — ¹H-NMR: Bruker WP 80. — MS: Finnigan-MAT. — Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Darstellung von 4: 0.75 g (2.40 mmol) **3a** werden in 25 ml Benzol zunächst 12 h mit einer Hg-Niederdrucklampe [TNN 15/32 (15 Watt), Firma Heraeus, Hanau], dann 12 h mit einer Hg-Hochdrucklampe (80 W, gleiche Firma) bestrahlt. Der äußere Mantel der Photolyseapparatur wird dabei auf 5 °C gekühlt. Nach Abkondensieren des Lösemittels erhält man einen bernsteinfarbenen Feststoff, der röntgenamorph ist (Pulvermethoden). Die entstandene N₂-Menge wird durch Differenzwägung (das Gasvolumen konnte nur geschätzt werden) ermittelt (berechnete Werte für 3 N₂ in Klammern): 190 ± 10 (201.7) mg (siehe auch Elementaranalyse von **4**): — IR [Benzol (kompensiert)]: $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹ (s), 2940 (s), 1365 (m), 1250 (Sh, m), 1225 (s), 1090 (s), 1040 (Sh, w), 930 (Sh, w), 885 (vs), 840 (m), 780 (w). — ¹H-NMR [Benzol (Integrationen in Klammern)]: mehrere Linien bei δ = 0.5 (ca. 1.0) und 1.4 (ca. 3.0). — MS (40 eV; 55 °C, Massen > 200): *m/z* (%) = 243 (16) [ber. C₁₁H₂₇N₂Si₂, M⁺ - 15], 471 (5) [ber. C₂₁H₅₁N₄Si₄], 499 (5) [ber. C₂₁H₅₁N₄Si₅], 642 (6).

C₁₀H₂₄N₂Si₂ · 0.6 C₆H₆ (275.36) Ber. C 59.32 H 10.10 N 10.17
Gef. C 61.73 H 10.48 N 10.58

Photolyse von 3a: Den Kryostaten und die Aufdampfbedingungen haben wir bereits früher beschrieben^[16]. Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät in Absorption in einer Reflexionsanordnung gemessen. Die Verbindung **3a** wird zusammen mit Argon auf eine Cu-Kühlfläche abgeschieden (Verhältnis 1:200) und mit dem Gesamt-Spektrum einer Hg-Hochdrucklampe (Osram HBO 200) bestrahlt. Nach 10 min. Belichtung ist IR-spektroskopisch kein Edukt mehr nachweisbar (z. B. vollständiges Verschwinden der Azid-Banden von **3a**). — IR-Spektren von **2d** (Argon-Matrix; s. Abb. 1), **2a** (Film) und **2b** (Film):

2d: $\tilde{\nu}$ = 1463 cm⁻¹ (m), 1402 (w), 1389 (w), 1363, 1361 (w), 1252 (s), 1241 (m), 1226 (vs), 1112 (m), 1081 (vs), 1038 (m), 898 (m), 883 (s), 830 (m), 781 (m).

2a: $\tilde{\nu}$ = 1457 cm⁻¹ (m), 1396 (w), 1382 (w), 1356 (s), 1245 (s), 1216 (vs), 1105 (m), 1095 (m), 1055 (vs), 1032 (m), 889 (m), 853 (vs), 814 (m), 787 (s), 771 (s), 709 (w), 675 (w).

2b: $\tilde{\nu}$ = 1457 cm⁻¹ (m), 1396 (w), 1378 (m), 1354 (w), 1242 (s), 1221 (Sh), 1209 (vs), 1088 (m), 1047 (vs), 1027 (m), 845 (vs), 811 (m), 764 (vs), 698 (w), 670 (w).

^[1] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 498.

^[2] ^[2a] M. Veith, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 263. — ^[2b] M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *513*, 89.

^[3] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blome, G. Gluter, J. Hyla-Krispin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629.

^[4] H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 295.

^[5] Im strengen Sinne können diese Moleküle allerdings nicht als Silylene bezeichnet werden, da nach einer allgemeinen Definition bei Carben-Analogen nur zwei Bindungen vom Elektronenmangelzentrum ausgehen sollten (Koordinationszahl 2 am Silicium-Atom): ^[5a] M. E. Kolpin, Y. D. Kerelikov, V. G. Zulova, D. N. Kursanov, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 107. — ^[5b] O. M. Nefedov, M. N. Manakov, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1039; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 1021.

^[6] M. Veith, R. Lisowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *560*, 59.

^[7] M. Veith, E. Werle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

^[8] K. M. Welsh, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6689.

^[9] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 518. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 504.

^[10] H. Schnöckel, L. Zhengyan, N. Auner, P. Bleckmann, M. Hinrichsen, *J. Mol. Struct.* **1985**, *127*, 1.

^[11] G. Fritz, W. Kemmerling, G. Sonntag, H. J. Becher, E. A. V. Ebsworth, J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *321*, 10.

^[12] T. Mehner, H. J. Göcke, S. Schunck, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *580*, 121.

^[13] Bei $\tilde{\nu}$ > 900 cm⁻¹ liegen nur die Absorptionen der C—C-Schwingungen und der CH₃-Gruppen. Ihre Frequenzen werden erwartungsgemäß nur geringfügig durch die Substitution im SiN₂M-Ring beeinflusst.

^[14] Die entstehenden Produkte, z. B. bei der Reaktion der Silylen-Moleküle untereinander entstehende Spezies, konnten bisher noch nicht identifiziert werden.

^[15] S. S. Zigler, K. M. Welsh, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4392.

^[16] R. Ahlrichs, R. Becherer, M. Binnewies, H. Borrmann, M. Lakenbrink, S. Schunck, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7905.

[23/92]

CAS-Registry-Nummern

2a: 84806-15-5 / **2b:** 54724-62-8 / **2d:** 140149-34-4 / **3a:** 120592-13-4 / **4:** 140149-35-5