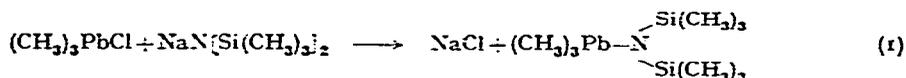


Short Communications

Zum relativen induktiven Effekt der Gruppen $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$,
 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$

Durch Umsetzung von Trimethylchlorplumban mit Natrium-bis(trimethylsilylamid)¹ in siedendem Benzol haben wir nach

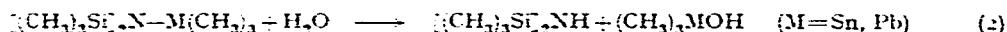


(Trimethylplumbyl)bis(trimethylsilyl)amin als farblose, sehr hydrolyse-empfindliche Flüssigkeit vom Sdp.₃ 85–87° erhalten. Nachdem so alle Verbindungen bekannt sind, die sich vom Tris(trimethylsilyl)amin¹ dadurch ableiten, dass darin ein Siliciumatom durch seine schwereren Homologen Ge, Sn und Pb ersetzt ist, ist ein Vergleich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften möglich.

TABELLE

Verbindung	Ref.	Sdp. °C/mm	Schmp. °C	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}:\text{N}:\text{Si})$ in cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}:\text{N}:\text{M})$ in cm^{-1}	Chem. Versch. (CH_3) ₂ Si in cps
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2	78–80/13	97–99	916		–10.7
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	3	54–56/1	29–32	931	890	–7.2
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	3	58–59/1	20–22	950	879	–5.0
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$		85–87/3		970	875	± 0

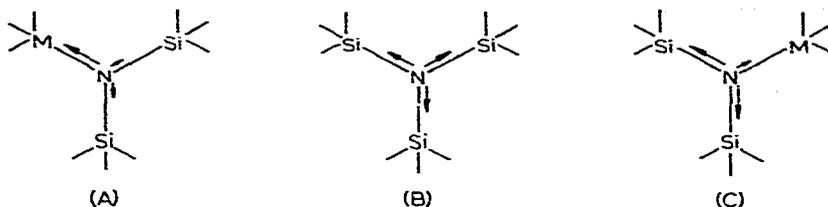
Chemisch unterscheiden sich die Verbindungen besonders auffällig in ihrem Verhalten gegenüber protonenaktiven Solventien voneinander. Während das (Trimethylgermyl)bis(trimethylsilyl)amin ebenso wie die heteroatomfreie Grundsubstanz gegenüber Wasser ungewöhnlich beständig ist, sind die Zinn- und Blei-Verbindungen extrem hydrolyse-empfindlich. Sie reagieren mit Wasser sofort nach



unter Spaltung der Sn–N- und Pb–N-Bindung.

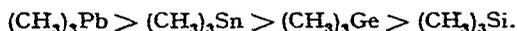
Besonders interessant erschien uns am Beispiel dieser Verbindungen aber der relative induktive Effekt der IVb-Elemente, der an anderen Verbindungsklassen in letzter Zeit bereits von verschiedenen Autoren studiert wurde^{4,5,6}. Er kann sich entweder so auswirken, dass die durch die gleichmässige Einbeziehung des formal "freien" Elektronenpaares am Stickstoffatom verstärkten Si–N-Bindungen in der

Grundsatz (B) geschwächt ($-I$ -Effekt, A), oder aber verstärkt werden ($+I$ -Effekt, C).



M = Heteroatom

Nach unserer Deutung sprechen die IR- und ^1H -NMR-Spektren eindeutig für eine Verstärkung der Si-N-Bindung durch den Einbau der Heteroatome, also für einen $+I$ -Effekt dieser Elemente (C), und zwar, was aus diesen Messungen naturgemäss nur relativ, also nur für die untersuchten Moleküle gelten kann, in der Reihenfolge



Das ist neben der durch die zunehmende Hauptquantenzahl der Elektronenzustände von Si über Ge und Sn zu Pb wahrscheinlich erschwerten bzw. schliesslich fast unmöglich gemachten Wechselwirkung zwischen dem "freien" p -Elektronenpaar am Stickstoff mit unbesetzten d -Bahnen im Heteroatom [$(p-d)\pi$ -Bindung bzw. "Doppelbindungsanteil"] unter anderem auch wohl auf die abnehmende Elektronegativität in der Reihenfolge Si, Ge, Sn, Pb zurückzuführen, die auf Grund anderer Untersuchungen in Frage gestellt wurde⁷. Die Verstärkung der Si-N-Bindungen beim Übergang von Si über Ge und Sn zu Pb zeigt sich in der regelmässigen Verschiebung der asymmetrischen Si-N-Si-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen (s. Tabelle). Eine Bestätigung für diese Deutung sehen wir in einer entsprechenden regelmässigen chemischen Verschiebung der Signale der Methylprotonen der Trimethylsilyl-Gruppe im NMR-Spektrum zu positiveren Werten (s. Tabelle).

Experimentelles

1) (*Trimethylplumbyl*)bis(trimethylsilyl)amin. Zu einer Lösung von 1.8 g (0.01 Mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 80 ml trockenem Benzol gibt man 2.8 g (0.01 Mol) Trimethylchlorplumban. Das Reaktionsgemisch wird 6 Std. am Rückfluss gekocht. Vom abgeschiedenen Kochsalz wird mittels einer G-3 Fritte unter Stickstoff abfiltriert und mit 30 ml Benzol nachgewaschen. Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand im Ölpumpen-Vakuum destilliert (Sdp. 85–87/3). Ausbeute 2.5 g (61%). (Gef.: C, 26.9; H, 7.0; N, 3.8; Mol.-Gew. kryos. in Benzol, 419. $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{NPbSi}_2$ ber.: C, 26.2; H, 6.6; N, 3.4%; Mol.-Gew., 412.4)

Die Ausbeute kann durch längeres Rückflusskochen erhöht werden. Auf eine vollständige Angabe des IR-Spektrums* wird verzichtet, da die Substanz schnell auf den NaCl-Scheiben hydrolysiert. Um gute Werte für $\nu_{\text{as}}(\text{SiNSi})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{SiNPb})$ zu erhalten, wird sofort im Bereich zwischen 1000–800 cm^{-1} gemessen. Geringste Spuren Silazan (siehe Gleichung 2) sind auch hierbei nicht zu vermeiden. In CCl_4 (5%) gelöste

* Perkin-Elmer "infra-cord" Modell 137.

Substanz ergibt das gleiche Spektrum. Es tritt keine messbare Verschiebung der Frequenzen ein.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}^*$ zeigt Signale vom Flächenverhältnis 1:2; $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$ —63.0 cps; $J(\text{H-C}^{207}\text{Pb})$ 67 Hz; $J(\text{H-}^{13}\text{C})$ 118.0 Hz (Si); $J(\text{H-}^{13}\text{C}) = 137.0$ Hz (Pb).

2) (*Trimethylstannyl*)bis(trimethylsilyl)amin. Die Umsetzung erfolgt wie bei 1) aus 3.6 g (0.02 Mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 4.0 g (0.02 Mol) Trimethylchlorstannan. Ausbeute 5.2 g (80 %) (Sdp. 58–59/1). (Gef.: C, 32.8; H, 8.1; N, 3.9; Mol.-Gew. kryos. in Benzol, 325.0. $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{NSi}_2\text{Sn}$ ber.: C, 33.3; H, 8.3; N, 4.3 %; Mol.-Gew., 324.0.)

Das IR-Spektrum wurde wie bei 1) aufgenommen. Das NMR-Spektrum wurde bereits in einem anderen Zusammenhang beschrieben⁸.

3) (*Trimethylgermyl*)bis(trimethylsilyl)amin. Die Umsetzung erfolgt in trockenem Äther aus 1.8 g (0.01 Mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 1.5 g (0.01 Mol) Trimethylchlorgerman. Ausbeute 2.1 g (76 %) (Sdp. 54.56/1). (Gef.: C, 39.0; H, 9.9; N, 4.8; Mol.-Gew. kryos. in Benzol, 282. $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{GeNSi}_2$ ber.: C, 38.9; H, 9.7; N, 5.03 %; Mol.-Gew., 278.)

Das IR-Spektrum zeigt folgende Banden in cm^{-1} : 2940 (st.) mit schwacher Schulter bei 2897 [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ und $\nu_s(\text{CH}_3)$], 1431 (schw.) und 1403 (m.) [$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)(\text{Si})$, enthält wahrscheinlich verdeckt auch $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)(\text{Ge})$], 1252 Schulter [$\delta_s(\text{CH}_3)(\text{Si})$], 1243 (s.st.) [$\delta_s(\text{CH}_3)(\text{Ge})$], 931 (s.st.) [$\nu_{\text{as}}(\text{SiSi})$], 890 (st.) [$\nu_{\text{as}}(\text{SiGe})$], 840 (s.schw.) und 822 (s.schw.) (kaum aufgespaltene starke Doppelbande) [$\rho(\text{CH}_3)(\text{Si})$ und $\rho(\text{CH}_3)(\text{Ge})$], 758 (m.) [$\rho(\text{CH}_3)(\text{Si})$], 730 (s.schw.) und 678 (m.) [$\nu_{\text{as}}(\text{Si}_3)$].

Das NMR-Spektrum wurde wie bei 2) bereits erwähnt.

Herrn Dr. HUBERT SCHMIDBAUR danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Marburg/Lahn (Deutschland)

OTTO J. SCHERER
MAX SCHMIDT

- 1 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRUEM, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 2 J. GOUBEAU UND J. JIMENEZ-BARBERA, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 303 (1960) 217.
- 3 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 642.
- 4 T. N. SRIVASTAVA UND M. ONYSCHUK, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1244.
- 5 R. W. BOTT, C. EABORN, K. C. PANDE UND T. W. SWADDLE, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1217.
- 6 D. SEYFERTH UND N. KAHLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1080.
- 7 A. L. ALLRED UND E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.
- 8 H. SCHMIDBAUR, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336.

Eingegangen den 16. Dezember 1963

* Varian A 60 (60 MHz); 5% Lösung in CCl_4 ; T.M.S. als int. Standard.