

Spektroskopische Untersuchungen an Siliciumverbindungen. XXXI

Schwingungsverhalten von p-substituierten N,N-Bis-trimethylsilylanilinen

Von K. WITKE, P. REICH und H. KRIEGSMANN

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Durch Silylierung der freien Amine werden p-substituierte N,N-Bis-trimethylsilyl-aniline $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CN}, \text{C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}$ sowie die Isotopenderivate $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}^{15}\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ und $\text{C}_6\text{D}_5\text{-N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ dargestellt und deren Schwingungsspektren mitgeteilt und zugeordnet. Von $p\text{-}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ wird die Molekülsymmetrie ermittelt. Der Einfluß der Substituentenmasse von X auf die Lage der ν_s SiNSi-Schwingung wird erörtert.

Abstract. The following p-substituted N,N-bis-trimethylsilyl anilines $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ are prepared by silylation of free amines: $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CN}, \text{C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_3)_3\text{SiO}$, and $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}$ and the isotopic derivatives $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}^{15}\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ and $\text{C}_6\text{D}_5\text{-N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$. The vibrational spectra are reported and assigned. The molecular symmetry of $p\text{-}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ is determined. The influence of the mass of the substituents X on the positions of the ν_s SiNSi vibrational frequencies is discussed.

Einleitung

Zur Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Si—N—Si-Bindung wurden die IR- und RAMAN-Spektren von verschiedenen p-substituierten N,N-Bis-trimethylsilylanilinen aufgenommen und ausgewertet¹⁾. Frühere Untersuchungen von WANNAGAT²⁾ am N,N-Bis-trimethylsilylanilin sowie von RANDALL³⁾ und BÜRGER⁴⁾ am N-Trimethylsilylanilin ergaben jedoch gerade für die interessanten SiN- bzw. SiNSi-Schwingungen unterschiedliche Zuordnungen. Da auch Kraftkonstantenrechnungen für

1) Ausführliche Darstellung: K. WITKE, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1970.

2) U. WANNAGAT, C. KRÜGER u. H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 80 (1962).

3) E. W. RANDALL u. J. J. ZUCKERMAN, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3167 (1968).

4) H. BÜRGER, Mh. Chem. **99**, 155 (1968).

die untersuchten, relativ großen und komplizierten Molekeln wahrscheinlich keine eindeutige Klärung erbringen würden, sollte durch Vergleich von mehreren ähnlichen Verbindungen sowie der Isotopenderivate $C_6H_5 \cdot ^{15}N[Si(CH_3)_3]_2$ und $C_6D_5N[Si(CH_3)_3]_2$ Einblick in das Schwingungsverhalten der $C_6H_5NSi_2$ -Gruppe gewonnen werden. In der Reihe $p\text{-X}-C_6H_4-N[Si(CH_3)_3]_2$ wurden die Verbindungen mit $X = H, CH_3, C_2H_5, OCH_3, COCH_3, F, Cl, Br, J, CN, C_6H_5, OSi(CH_3)_3$ und $N[Si(CH_3)_3]_2$ untersucht. Im folgenden werden die CH_3 -Gruppe als Me und die N,N-Bis(trimethylsilyl)aniline als BTSA bezeichnet.

Schwingungszuordnung und Diskussion der Ergebnisse

Die IR-Spektren der p-substituierten BTSA unterscheiden sich deutlich von denen nicht silylierter Anilinverbindungen. Besonders typisch ist der Bereich von $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Lage und Anzahl der Banden in diesem Bereich sind abhängig von der Symmetrie der Verbindungen und dem Substitutionstyp des Benzols (Abb. 1, vorhandene Symmetrie-Elemente sind durch gestrichelte Linien angedeutet).

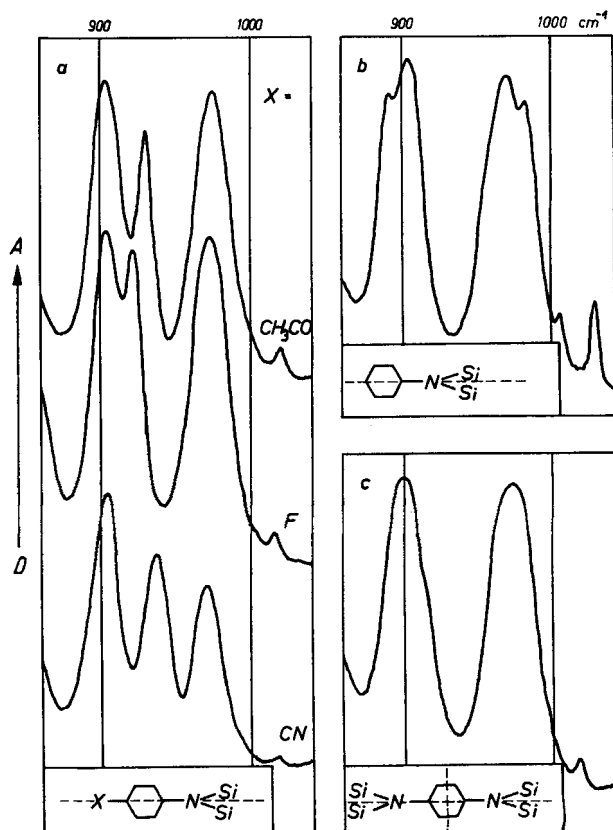


Abb. 1. IR-Spektren silylierter Anilinderivate im Bereich von $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$

Die sehr starke IR-Bande bei etwa 900 cm^{-1} tritt in allen untersuchten Verbindungen und nach bisher bekannten Literaturdaten²⁾⁴⁻⁷⁾ immer auf, wenn Phenyl- und Silyl-Reste gleichzeitig am Stickstoff gebunden sind, unabhängig von allen weiteren Substituenten am N, Si oder am Phenylrest. Für das N,N-Bistrimethylsilylanilin (I) ist von WANNAGAT²⁾ bereits ein IR-Spektrum mit unvollständiger Zuordnung angegeben. Mit Hilfe der Analyse der IR- und RAMAN-Spektren des Anilins von EVANS⁸⁾ und des monosilylierten Anilins von BÜRGER⁴⁾ kann eine fast vollständige Zuordnung für I getroffen werden (Tab.1). Etwas unklar bleibt aber gerade der typische Bereich um 900 cm^{-1} .

Die sehr starke IR-Bande bei 904 cm^{-1} wurde in²⁾ vorläufig einer ν SiNC-Schwingung zugeordnet. Unabhängig von der Symmetrie sind für die vieratomige CNSi₂-Gruppe jedoch nur sechs Schwingungen, davon drei Valenzschwingungen, möglich. Wenn man die drei Valenzschwingungen ν C—N, ν_s SiNSi und ν_{as} SiNSi vergeben hat, kann man keine ν SiNC mehr zuordnen. Für das N-Trimethylsilylanilin wurde die analoge bei 906 cm^{-1} auftretende sehr starke IR-Bande in ⁴⁾ einer mit der NHSi-Gruppe koppelnden inneren Schwingung des Phenylrestes zugeordnet, während RANDALL³⁾ sie auf Grund der Verschiebung um 89 cm^{-1} bei ¹⁵N-Isotopen-Substitution als ν Si—N-Schwingung ansieht. ANDRIANOW⁵⁾ sieht diese Bande in der von ihm untersuchten Verbindungsreihe, die immer die Gruppierung C₆H₅—Si— enthält, als ν C_{ar}—Si an. AYLETT⁶⁾ schließlich ordnet sie einer δ SiH₃-Schwingung zu, vermutlich weil sie in den drei von ihm untersuchten Verbindungen C₆H₅NH_{2-n} (SiH₃)_n (n = 0, 1, 2) nur in den silylierten Anilinen, nicht aber im Anilin selbst im IR beobachtet wird.

Im betrachteten Bereich liegen normalerweise die δ CH o.p.-Schwingungen, jedoch sind deren IR-Banden in analogen Benzolderivaten nur sehr schwach oder z.T. überhaupt nicht zu beobachten. Die Analyse der IR- und RAMAN-Spektren von C₆H₅¹⁵N(SiMe₃)₂ (II) und C₆D₅N(SiMe₃)₂ (III) ermöglicht eine Entscheidung über bisher unsichere Zuordnungen. Die wichtigsten Erkenntnisse vermitteln die Tab.2 und 3. Beim Übergang von der ¹⁴N- (I) zur ¹⁵N-Verbindung (II) verändern nicht nur die drei Valenzschwingungen der zentralen C_{ar}—NSi₂-Gruppe, die ν_s SiNSi-, ν_{as} SiNSi- und die „ ν C—N“-Schwingungen, ihre Lage zu kleineren Wellenzahlen (wobei sich die ν_{as} SiNSi wegen der Ausgleichsbewegungen des Stickstoffs bei dieser Schwingung natürlich am meisten verringern muß), sondern auch die umstrittene Bande bei 904 cm^{-1} . Das spricht dieser Schwingung einen beträchtlichen Anteil an SiNSi- bzw. „C_{ar}—N“-Valenzschwingungscharakter zu.

⁵⁾ K. A. ANDRIANOW, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, chem. Ser.) **1967**, 1066.

⁶⁾ B. J. AYLETT u. M. J. HAKIM, J. chem. Soc. [London] Sect. A **1969**, 800.

⁷⁾ E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE u. G. R. WILLEY, Trans. Faraday Soc. **60**, 1257 (1964).

⁸⁾ J. C. EVANS, Spectrochim. Acta [London] **16**, 428 (1960).

Tabelle 1

IR- und RAMAN-Spektren von N,N-Bis(trimethylsilyl)anilin (I) und N,N-Bis(trimethylsilyl)-¹⁵N-anilin (II)

C ₆ H ₅ -N(SiMe ₃) ₂ [cm ⁻¹]		C ₆ H ₅ - ¹⁵ N(SiMe ₃) ₂ [cm ⁻¹]		Zuordnung
IR (fl.)	RE (fl.)	IR (fl.)	RE (fl.)	
	187 } (6)		193 } (4),b	
	201 }		202 }	
	244 (4)		248 (2)	X-sens. δ ring o.p. A'
	287 (1)		293 (1)	
	391 (6) p		392 (4) p	X-sens. i.p. A'
401 s		400 s		δ ring o.p. A''
462 s	465 (0)	452 s	452 (0,1)	X-sens. δ i.p. A''
523 m	523 (0,5)	524 m	523 (0,2)	X-sens. δ ring o.p. A'
	603 (9) p		599 (6) p	ν _s SiNSi
620 s	618 (2)	620 s	619 (1)	ν ring A''
666 s	665 (3) p	666 s	664 (2) p	ν _s SiC ₃
684 m	683 (3)	684 m	683 (2)	ν _{as} SiC ₃
701 st		701 st		δ ring o.p. A'
	748 } (1)			
759 m	759 }	759 m	756 (1)	δ _s CH ₃ (Si), δ CH o.p. A'
825 sst		824 Sch		
839 sst	834 (1)	839 sst	839 (1)	δ _{as} CH ₃ (Si), δ CH o.p. A''
	860 (1) $\tilde{p}$		862 (0,7) $\tilde{p}$	X-sens. i.p. A'
892 sst	893 (1)	888 Sch	888 (0,8)	δ CH o.p. A''
904 sst	905 (1) $\tilde{p}$	895 sst	895 (1) $\tilde{p}$	δ CH o.p. A'
970 sst	969 (0)	950 sst	952 (0,2)	ν _{as} SiNSi
982 sst	981 (0)	980 s		δ CH o.p. A'
1004 s	1004 (10) p	1003 s	1005 (7) p	ν ring A'
1028 s	1026 (2) p	1027 s	1028 (1,5) p	δ CH i.p. A'
1071 s	1067 (0)	1070 s	1070 (0)	δ CH i.p. A''
	1152 (1)		1154 (1)	δ CH i.p. A''
1168 s	1167 (2) $\tilde{p}$	1168 s	1168 (1) $\tilde{p}$	δ CH i.p. A'
1219 st	1216 (4) $\tilde{p}$	1209 st	1209 (3) $\tilde{p}$	X-sens. i.p. (,ν C-N'') A'
1250 sst	1249 (1)	1250 sst	1250 (0,3)	δ _s CH ₃ (Si), δ CH i.p. A''
1256 Sch		1265 Sch		
1401 s		1401 s		δ _{as} CH ₃ (Si)
1415 Sch	1410 (2)		1409 (1)	
1447 s	1448 (1)	1445 s	1448 (0,2)	ν ring A''
1483 st	1484 (0,5)	1482 m	1485 (0,1)	ν ring A''
1504 s	1517 (0)	1500 s		ν ring A'
1581 Sch	1579 (1)	1577 Sch	1580 (1)	ν ring A''
1592 m	1595 (5)	1592 m	1595 (4)	ν ring A'
2898 s	2900 (>10) p	2898 s	2897 (10) p	ν _s CH ₃ (Si)
2955 m	2957 (9)	2954 m	2953 (8)	ν _{as} CH ₃ (Si)
3018 s	3018 (1)	3016 s		
3029 s		3028 s		
3066 } ^s	3056 (6) $\tilde{p}$	3063 ss	3053 (6) p	ν C _{ar} -H A', A''
3073 }		3078 ss		

Das gilt auch für eine weitere δ CH o.p.-Schwingung bei 892 cm⁻¹ in I bzw. 888 cm⁻¹ in II.

Die Änderungen der Schwingungen beim Übergang von I zur analogen D₅-Verbindung III sind wesentlich schwieriger zu verfolgen. Da bei allen Phenylschwingungen die H-Atome beteiligt sind, werden beim Ersatz von

Tabelle 2

Vergleich der durch Isotopensubstitution beeinflussten IR-Banden bzw. RAMAN-Linien in I und II

I ν [cm ⁻¹]		II ν [cm ⁻¹]		Zuordnung
IR	RE	IR	RE	
462 s	465 (0)	452 s	452 (0,1)	X-sens. δ i.p. A''
	603 (9) p		599 (6) p	ν_s SiNSi A'
892 sst	893 (1)	888 Sch	888 (0,8)	δ CH o.p. A''
904 sst	905 (1) p	895 sst	895 (1) p	δ CH o.p. A'
970 sst	969 (0)	950 sst	952 (0,2)	ν_{as} SiNSi A''
1219 st	1216 (4) p	1209 st	1209 (3) p	X-sens. i.p. A' (., ν C—N'')

H durch D auch fast alle IR-Banden bzw. RAMAN-Linien mehr oder weniger stark zu niedrigen Wellenzahlen verschoben. Die Zuordnung für III erfolgte daher vor allem mit Hilfe der polarisierten RAMAN-Linien, auf Grund der Intensitätsverhältnisse und durch den Vergleich mit den entsprechenden Änderungen der Spektren beim Übergang vom Anilin zu Anilin-D₅. Eine vollständige Zuordnung aller Ringschwingungen ist jedoch nicht notwendig. Entscheidend ist, daß auch die gut zuzuordnenden Schwingungen der C_{ar}—NSi₂-Gruppe zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben werden (Tab. 3).

Tabelle 3

Vergleich der Schwingungen der C_{ar}—NSi₂-Gruppe beim Übergang von I zu III

I ν [cm ⁻¹]		III ν [cm ⁻¹]		Zuordnung
IR	RE	IR	RE	
	603 (9) p	595 sss	589 (10) p	ν_s SiNSi A'
666 s	665 (3) p	657 ss	655 (3) p	ν_s SiC ₃
904 sst	905 (1) p	899 sst	900 (2) p	δ CH o.p. bzw. δ CD o.p. A'
970 sst	969 (0)	961 sst	959 (10) p	ν_{as} SiNSi A'' (+ ν ring A')
1219 st	1216 (4) p	1167 st	1165 (5) p	X-sens. i.p. (., ν C—N'') A' (+ ν ring A')

Man erkennt, daß die Lage aller drei Valenzschwingungen der CNSi₂-Gruppe durch die Deuterierung am Benzolring beeinflusst wird.

Da die X-sensitive i.p.-Schwingung der A'-Rasse bei 1219 cm⁻¹, die sog. „ ν C—N''-Schwingung, weder auf para-Substitution am Benzolring (s.u.) noch auf den Ersatz des Zentral-¹⁴N-Atoms durch ¹⁵N so stark reagiert, muß ihr ein wesentlicher Anteil an δ CH o.p.-Schwingungscharakter zugesprochen werden. Andererseits ändert die Bande bei 904 cm⁻¹ im Gegensatz zu allen anderen δ CH o.p.-Banden bei der Deuterierung kaum, bei der ¹⁵N-Substitution jedoch relativ stark ihre Lage. Dieses Verhalten kann als ein durch die Deuterierung verursachter Entkopplungseffekt gedeutet werden. Auf die Schwingung wirken zwei entgegengesetzt gerichtete Effekte: Die Verringerung ihrer Wellenzahl durch den

Ersatz von H durch D und die Erhöhung infolge der Entkopplung von der „ ν C—N“. Das Ergebnis ist die nahezu konstante Lage dieser Bande. Gleichzeitig verliert die „ ν C—N“-Schwingung in der Deutero-Verbindung ihren teilweisen δ CH o.p.-Charakter, und ihre Wellenzahl wird daher kleiner, und zwar viel stärker als die der weiteren gleichrassigen X-sens. i.p.-Schwingungen. Die Zuordnung der Bande bei 904 cm^{-1} als A'-Schwingung steht auch mit der Polarisation ihrer RAMAN-Linie in Einklang. Eine andere Zuordnung für die sehr starke IR-Absorptionsbande bei 899 cm^{-1} in III kommt kaum in Betracht, da alle stärkeren IR-Banden von I, die bei der Deuterierung bis auf etwa 900 cm^{-1} in III verringert werden könnten, sicher anderen Banden zugeordnet werden können.

Die in allen untersuchten BTSA im Bereich von $901\text{--}906\text{ cm}^{-1}$ auftretende sehr starke IR-Bande ist somit einer δ CH o.p.-Schwingung der A'-Rasse zuzuordnen, die aber infolge ihrer Kopplung mit Schwingungen der CNSi₂-Gruppe teilweisen SiN-Charakter besitzt.

Die Verschiebung der ν_{as} SiNSi von 970 auf 961 cm^{-1} beim Übergang von I zu III spricht auch dieser Schwingung einen gewissen δ CH o.p.-Charakter zu, zumal sie im Gegensatz dazu auf Massenänderungen der Substituenten in para-Stellung kaum reagiert (vgl. Tab. 6). Innerhalb der untersuchten BTSA-Reihe liegt sie sehr konstant im Bereich von 968 bis 975 cm^{-1} . Andererseits gibt die δ CH o.p.-Schwingung bei 892 cm^{-1} ihren teilweisen ν Si—N- oder ν C—N-Schwingungscharakter durch ihre Verschiebung bei der ¹⁵N-Substitution zu erkennen (Tab. 2). Das spricht dafür, daß diese beiden gleichrassigen Schwingungen ebenfalls miteinander koppeln.

Die Verschiebung der Wellenzahl der ν_s SiNSi beruht nicht auf der direkten Kopplung mit einer δ CH o.p.-Schwingung, da die Wellenzahlen beider Schwingungen zu weit entfernt sind. Die Ursache für die Verschiebung ist die Kopplung mit den X-sensitiven Schwingungen, die wiederum auf die Deuterierung ansprechen. Dieser Effekt macht sich bis in die ν_s SiC₃-Schwingungen bemerkbar; diese werden sowohl durch Deuterierung am Benzolring als auch durch p-Substitution beeinflusst. Die ν_s SiNSi wird dadurch stärker X-empfindlich als die eigentlichen X-sens. i.p.-Schwingungen in ihrer Nachbarschaft (s. u. und Tab. 6).

Die Kopplung von o.p.-Deformationen mit Valenzschwingungen des CNSi₂-Gerüsts ist indirekt ein Beweis dafür, daß dieses nicht planar angeordnet sein kann. Bei planarer Anordnung würden die in der Spiegelebene erfolgenden Valenzschwingungen immer zu einer anderen Rasse als die out-of-plane-Schwingungen gehören. Die pyramidale Struktur des Anilins⁹⁾ wird also bei der Substitution von H durch Si nicht soweit aufgeweitet, daß völlige Einebnung erfolgt.

Die N, N, N', N'-Tetrakis-[trimethylsilyl]-p-phenylendiamin-Molekel (IV) hat bei sesselförmiger Anordnung der beiden Si₂N-Gruppen am Benzolring C_{2h}- und bei wannenförmiger Anordnung C_{2v}-Symmetrie. Die Form mit C_{2h}-Symmetrie besitzt ein Symmetriezentrum, welches ein Alternativverbot für

⁹⁾ D. G. LISTER u. J. K. TYLER, Chem. Commun. 1966, 152.

das IR- und RAMAN-Spektrum fordert. Die aufgenommenen Spektren zeigen, daß dieses für die Schwingungen des $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$ -Gerüsts sehr gut erfüllt wird (Tab. 4).

Für die inneren Schwingungen der SiMe_3 -Gruppen ist ein Einhalten des Alternativverbotes wegen der zufälligen Entartungen der νCH_3 , δCH_3 , ρCH_3 und νSiC_3 -Schwingungen nicht zu erwarten. Die Beachtung der Aktivitäten der geraden und ungeraden Rassen im RAMAN- und IR-Spektrum sowie der Vergleich mit den Spektren von p-Difluor- und p-Dichlorbenzol¹⁰⁾¹¹⁾ garantieren eine richtige Zuordnung der gemessenen IR-Banden bzw. RAMAN-Linien von IV. Die starke IR-Bande bei 901 cm^{-1} (δCH o.p. A_u) und die teilpolarisierte RAMAN-Linie bei 909 cm^{-1} (δCH o.p. A_g) sind auch hier wegen der Kopplung mit der $\nu_{\text{as}} \text{SiNSi}$ bzw. der „ $\nu \text{C}-\text{N}''$ “-Schwingung relativ stark gegenüber den analogen δCH o.p.-Banden im p-Dichlor- und p-Difluorbenzol verschoben. Die beiden anderen δCH o.p.-Banden sind von denen der $\rho_{\text{as}} \text{CH}_3(\text{Si})$ -Schwingung verdeckt.

Entsprechend dem häufig geltenden Baukastenprinzip könnte die örtliche Symmetrie des planaren $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$ -Gerüsts (D_{2h} -Symmetrie), das ebenfalls ein Symmetriezentrum aufweist, gegenüber einer eventuell niedrigeren Symmetrie der Gesamtmolekel vorherrschen und Ursache des Alternativverbotes für die Schwingungen des Gerüsts sein. Kriterium für die Symmetrie der ganzen Molekel sind allein die Schwingungen der SiNSi -Gruppen.

Der Depolarisationsgrad der drei RAMAN-Linien, die für D_{2h} -Symmetrie zur B_{2g} -, für C_{2h} -Symmetrie jedoch mit zur A_g -Rasse gehören (δCH o.p. bei 909 , δ ring o.p. bei 732 und X-sens. δ ring o.p. bei 318 cm^{-1}) ist nicht entscheidend. Sind diese RAMAN-Linien polarisiert, hat die Molekel C_{2h} -Symmetrie, sind sie es nicht, kann die örtliche D_{2h} -Symmetrie des Grundgerüsts die Ursache dafür sein. Die Symmetrie der Gesamtmolekel ist dann noch unbestimmt. Die Teilpolarisation der RAMAN-Linie bei 909 cm^{-1} ist nicht beweiskräftig genug für eine Entscheidung zugunsten der C_{2h} -Symmetrie.

Form	Bezeichnung	Rasse für Symmetrie	
		C_{2h}	C_{2v}
	$\nu_s \text{ SiNSi}$	A_g	A_1
	$\nu'_s \text{ SiNSi}$	B_u	B_2
	$\nu_{\text{as}} \text{ SiNSi}$	A_u	B_1
	$\nu'_{\text{as}} \text{ SiNSi}$	B_g	A_2

Abb.2. Schematische Darstellung der SiNSi -Valenzschwingungsformen

¹⁰⁾ D. H. WHIFFEN, Spectrochim. Acta [London] 7, 253 (1955).

¹¹⁾ E. W. SCHMID, J. BRANDMÜLLER u. G. NONNENMACHER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 940 (1960).

Tabelle 4

N,N,N',N'-Tetrakis-[trimethylsilyl]-p-phenyldiamin



IR (Lsg.)		ν [cm ⁻¹]		Zuordnung
in CCl ₄	in CS ₂	in CCl ₄	in C ₆ H ₆	
		77 (4)		
		187 (4)	187 (4)	
		246 Sch*	245 (0,5)	
			275 Sch	
			318 (0)	X-sens. δ ring o.p. Ag
		375 (3) p	371 (3) p	X-sens. i.p. Ag
		396 (1,5)	392 (2)	X-sens. δ i.p. Bg
410 Sch	407 ss			δ ring o.p. Au
434 s	435 s		440 (0,1)	?
468 ss	473 ss			X-sens. δ ring o.p. Bu
538 s	532 ss			?
558 m	558 m			ν'_s SiNSi Bu
		602 (10)	600 Sch* p	ν_s SiNSi Ag, ν ring Bg
624 m	624 m			X-sens. i.p. Bu
644 s	644 s	646 (0,5)	644 (0,3)	ν_s SiC ₃
684 m	684 m	684 (2)	682 (2)	ν_{as} SiC ₃
			732 (0,2)	δ ring o.p. Ag
	757 m		747 (0,6)	} ν_s CH ₃ (Si)
			765 Sch	
			803 (0,2)	δ CH o.p. Bg
	816 Sch			} ν_{as} CH ₃ (Si), δ CH o.p. Bu
	888 sst	835 (0,1)		
		869 (0,5) $\tilde{p}$	870 (0,6) p	X-sens. i.p. Ag
901 sst	900 sst			δ CH o.p. Au
		909 (0,8) $\tilde{p}$	909 (1)	δ CH o.p. Ag
973 sst	972 sst	975 (0,3)		ν_{as} u. ν'_{as} SiNIS Au, Bg
1017 s	1016 s			δ CH i.p. Bu
1094 s	1094 s			δ CH i.p. Bu
		1169 (0,8) p	1168 Sch* p	δ CH i.p. Ag
1210 sst	1209 sst			X-sens. i.p. („ ν C-N“) Bu
		1232 (5)	1230 (5) p	X-sens. i.p. („ ν C-N“) Ag
1252 sst	1249 sst			} δ_s CH ₃ (Si), ν ring Au
1264 st	1261 st			
		1290 (0,2)		δ CH i.p. Bg
1403 s		1409 (0,7)	1408 (1)	δ_{as} CH ₃ (Si)
1447 s				ν ring Au
1496 st				ν ring Bu
		1598 (4)	1598 (5)	ν ring Ag, Bg
2902 s	2896 m	2900 (8) p	2900	ν_s CH ₃ (Si)
2961 m	2954 m	2957 (5)		ν_{as} CH ₃ (Si)
3029 s	3024 s			} ν Car-H Ag, Au, Bg, Bu
		(3046)		
3075 s	3070 s			
3099 sss	3095 sss			

Sch* = Schultern an Lösungsmittellinien

() = verdeckt von der Hg₃₀₄₆-Linie

{ = Bereich durch Lösungsmittel-Banden bzw. -Linien verdeckt

Die Rassenverteilung der vier möglichen SiNSi-Valenzschwingungen ist in Abb. 2 wiedergegeben. Beobachtet werden eine intensive polarisierte RAMAN-Linie bei 602 cm^{-1} und eine mittelstarke IR-Bande bei 558 cm^{-1} . Die Zuordnung als symmetrische SiNSi-Valenzschwingung ist für beide recht sicher, da weder Schwingungen des Phenylrestes noch der SiMe_3 -Gruppe in diesem Bereich liegen und außerdem der Bereich sehr gut mit der Lage der ν_s SiNSi-Schwingung anderer Disilazane übereinstimmt, siehe z. B. ¹²⁻¹⁵). Die ν_{as} SiNSi sind, wie nach der sehr ähnlichen Symmetrie der beiden Schwingungen fast zu erwarten ist, entartet (bei den symmetrischen Schwingungen kann klar zwischen einer Takt- und einer Gegentaktschwingung unterschieden werden, bei den asymmetrischen nicht) und liegen im IR- und RAMAN-Spektrum bei 973 bzw. 975 cm^{-1} . Das somit auch von den SiNSi-Valenzschwingungen eingehaltene Alternativverbot spricht für die C_{2h} -Symmetrie. Die Molekel von IV besitzt danach eine Struktur, in der je zwei Si-Atome pyramidal am Anilinstickstoff sitzen, wobei die beiden Si_2N -Gruppen sesselförmig zueinander angeordnet sind.

Die Spektrenzuordnung aller weiteren untersuchten BTSA erfolgt auf der Grundlage der Zuordnungen und Normalkoordinatenanalysen in der Verbindungsklasse der p-disubstituierten Benzole¹⁰⁾¹¹⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ und der aus den Verbindungen I–IV erhaltenen Aussagen. Die Bezeichnungen zur Charakterisierung von Ringschwingungen sowie die angegebenen Numerierungen entsprechen denen in ¹¹⁾. Durch die pyramidale Anordnung der Substituenten am N-Atom besitzen alle BTSA (mit Ausnahme von IV) nur C_s -Symmetrie, nach der auch die Bezeichnung der Rassen erfolgte. Diese Symmetrie wurde ebenfalls für Verbindungen mit weniger symmetrischen Substituenten (z. B. Äthyl, Acetyl) benutzt. Bei der Zuordnung der Benzolringschwingungen bereiten die ν ring-, δ CH i.p.- und die δ CH o.p.-Schwingungen keine Schwierigkeiten, da sie jeweils in engen Wellenzahlenbereichen und auch im Vergleich zu den p-Dihalogenbenzolen sehr lagekonstant liegen. Eine Übersicht über diese sowie die z. T. X-sensitiven Deformationsschwingungen ist in Tab. 5 enthalten.

Es werden sechs ν ring-Schwingungen beobachtet. Die beiden höchsten fallen abhängig von der Masse des Substituenten häufig zusammen¹¹⁾. Wenn beide beobachtet werden, gehört die höhere zur A'-Rasse. Die Intensität dieser Banden in den IR-Spektren ist für alle untersuchten Verbindungen nur schwach. Von den beiden „charakteristischen Aromaten-

¹²⁾ H. BÜRGER, *Organometallic Chemistry Reviews* [Amsterdam] **3**, 425 (1968).

¹³⁾ H. KRIEGSMANN, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **61**, 1088 (1957).

¹⁴⁾ J. GOUBEAU u. J. JIMÉNEZ-BARBERÁ, *Z. anorg. allg. Chem.* **303**, 217 (1960).

¹⁵⁾ F. HÖFLER u. U. WANNAGAT, *Mh. Chem.* **97**, 1598 (1966).

¹⁶⁾ R. R. RANDLE u. D. H. WHIFFEN, *J. molecular Spectroscopy*, Rept. Conf. Petroleum [London] **1954**, 111–128.

¹⁷⁾ A. STOJILJKOVIĆ u. D. H. WHIFFEN, *Spectrochim. Acta* [London] **12**, 57 (1958).

Tabelle 5

Lage der Benzolringschwingungen in den untersuchten BTSA
(Wellenzahlen in cm^{-1})

Nr. nach ¹¹⁾	Schwingung	IR	RE
2, 10	ν ring A', A''	1568—1611 s—m	1575—1614
19	ν ring A'	1470—1507 m—sst	1477—1468
28	ν ring A''	1438—1457 s	1430—1468
27	ν ring A''a)	1225—1265 m—sst	1232—1265
12	ν ring A'	606—622 s—m	606—614
11	δ CH i.p. A''	1285—1328 sss—m	1288—1327
4	δ CH i.p. A'	1150—1174 ss—m	1153—1177 p
29	δ CH i.p. A''	1072—1109 ss—m	1072—1123
21	δ CH i.p. A'	1004—1020 ss—m	1007—1020 z. T. p
7	δ CH o.p. A''	918—937 st—sst	924—932
23	δ CH o.p. A'	901—906 sst	903—910 p
14, 17	δ CH o.p. A', A''b)	809—840 st—sst	812—847 z. T. p
24	δ ring o.p. A'	712—732 ss—m	713—744
15	X-sens. δ ring o.p. A'	518—561 s—st	518—548
13	X-sens. δ i.p. A''	457—485 ss—s	457—488
8	δ ring o.p. A''	401—441 sss—s	400—433
25	X-sens. δ ring o.p. A'		313—345 z. T. p

a) z. T. überlagert von $\delta_s \text{CH}_3(\text{Si})$.

b) überlagert von $\rho_{as} \text{CH}_3(\text{Si})$.

banden“ um 1500 und 1600 cm^{-1} wird also nur noch die niedrigere als scharfe, starke Bande beobachtet, was bei einer ersten Deutung der Spektren beachtet werden muß. Die ν ring A'' bei 1250 cm^{-1} fällt mit Ausnahme der drei schweren Halogensubstituenten mit der $\delta_s \text{CH}_3(\text{Si})$ zusammen. Auch bei einigen δ CH i.p.-Schwingungen tritt zufällige Entartung mit X-sens. i.p.-Schwingungen auf. Die Zuordnung der Linie im Bereich von 905 cm^{-1} als A'-Schwingung wird durch die Teilpolarisation in den RAMAN-Spektren fast aller BTSA bestätigt. Sie liegt wegen ihrer Kopplung mit der „ $\nu \text{C}-\text{N}$ “ tiefer als die entsprechende δ CH o.p.-Schwingung der p-Dihalogenbenzole ($928-936 \text{ cm}^{-1}$). Die X-sens. δ ring o.p.-Schwingung um 330 cm^{-1} ist in fast allen RAMAN-Spektren gut zu beobachten. Eine Ausnahme bilden die Verbindungen, für die die X-sens. i.p. A' (ω_6) ebenfalls bei so kleinen Wellenzahlen liegt. Wahrscheinlich fallen dann beide Schwingungen zusammen. Die Zuordnung für die δ ring o.p. A'' ist unsicher, da ihre IR-Banden nur sehr schwach und breit oder gar nicht vorhanden sind. Sie wird auch in den p-Dihalogenbenzolen nur für einige Vertreter beobachtet.

Besonders interessant und wichtig für die weiteren Betrachtungen sind die X-sensitiven i.p.-Schwingungen. Sie gehören für C_s -Symmetrie alle zur A'-Rasse und können durch ihre Polarisation im RAMAN-Spektrum leicht zugeordnet werden (Tab. 6). Für IV (C_{2h} -Symmetrie) gehören ω_3 , ω_5 , und ω_6 zur A_g - und ω_{20} und ω_{22} zur B_u -Rasse. Auffallend ist, daß diese Schwingungen in den BTSA weit weniger X-sensitiv sind als in den p-Dihalogenbenzolen. Um die Verhältnisse halbwegs quantitativ erfassen zu können, ist

Tabelle 6

RAMAN-Linien der X-sensitiven Ringschwingungen und der Schwingungen der $N(SiC_3)_2$ -Gruppe in den BTSA (Wellenzahlen in cm^{-1})

X	$\nu_{as} SiNSi$ (IR)	$\nu_s SiNSi$	ϱ_{korrr}	$\nu_s SiC_3$	X-sens. i.p. A'			$\sqrt{m^*}$
					ω_3	ω_5	ω_6	
H	970	603	0,07	665	1216	860	391	1,00
Me	974	550	0,09	648	1216	863	382	3,61
Et	974	573	0,09	646	1220	852	375	4,09
F	974	547	0,11	649	1237	866	382	4,36
OMe	973	567	0,09	652	1217	857	375	4,47
OSiMe	975	556	0,20	645	1213	860	370	5,03
CN	971	509	n. b.	648	1235	858	370	5,10
Ac	975	501	n. b.	648	1220	863	378	5,17
$N(SiMe_3)_2$	973	602a)	0,08	646	1232b)	869b)	375b)	5,72
Cl	968	475	0,13	638	1223	872	364	5,95
Br	972	429	0,11	628	1219	856	337	8,94
J	969	417	0,09	625	1220	860	324	11,26
(Ph)	972	424	0,43	654	1225	862	334	)

a) $\nu'_s SiNSi$ im IR bei 558 cm^{-1} . b) Rasse A_g .

n.b. = Depolarisationsgrad wurde nicht bestimmt.

es notwendig, die funktionale Abhängigkeit der Wellenzahlen von der Masse der Substituenten zu kennen. Dazu müssen die effektiven Massen mehratomiger Gruppen festgelegt werden. In dieser Arbeit wurde die effektive Masse m^* nach der Formel

$$m^* = m_1 + N/3 m_2 \quad (1)$$

bestimmt (m_1 = Masse des ersten Atoms, m_2 = Masse der nächsten Nachbaratome, N = Bindungsgrad); z.B. $m_{CN}^* = 12 + 3/3 \cdot 14 = 26$ oder $m_{COCH_3}^* = 12 + 2/3 \cdot 16 + 1/3 \cdot 13 = 26,7$. Wenn ν über $\sqrt{m^*}$ aufgetragen wird, ergeben sich für die drei totalsymmetrischen X-sens. i.p.-Schwingungen ω_3 , ω_5 und ω_6 die in Abb. 3 veranschaulichten Verhältnisse. ω_3 ($\nu C-N$) ist für die BTSA fast lagekonstant und für die vergleichbaren p-Fluorhalogenbenzole nur wenig X-sensitiv. Auch ω_5 wird in den BTSA kaum von X beeinflusst, in den Halogenbenzolen jedoch wesentlich stärker. Die Lage von ω_6 hängt in beiden Verbindungsreihen stark von der X-Masse ab, in der BTSA-Reihe jedoch weniger als in der anderen Verbindungsreihe. Dafür ist der X-sensitive Charakter auf die gleichrassige $\nu_s SiNSi$ -Schwingung übergegangen, die stärker von X abhängt als die X-sensitive ω_6 -Schwingung selbst. Offensichtlich koppelt die $\nu_s SiNSi$ mit allen X-sens. i.p.-Schwingungen, wobei die Kopplung desto stärker ist, je dichter die Wellenzahlen der beiden koppelnden Schwingungen beieinander liegen. Dabei müssen sich die Formen der beiden Schwingungen ändern. Man kann annehmen, daß es — bedingt durch die beiden schweren Si-Atome am Stickstoff — anstelle einer Schwingung des Benzolringes gegen den Stickstoff zu einer Schwingung des

Ringes zusammen mit dem Stickstoff gegen die schweren Si-Atome kommt. Im ersten Grenzfall würde mehr die C—N-Bindung, im zweiten mehr die N—Si-Bindung (und die SiNSi- und CNSi-Winkel) beansprucht. Die ν_s SiNSi nimmt mehr Deformationscharakter an, und ihre Wellenzahl wird mit steigender X-Masse schnell kleiner.

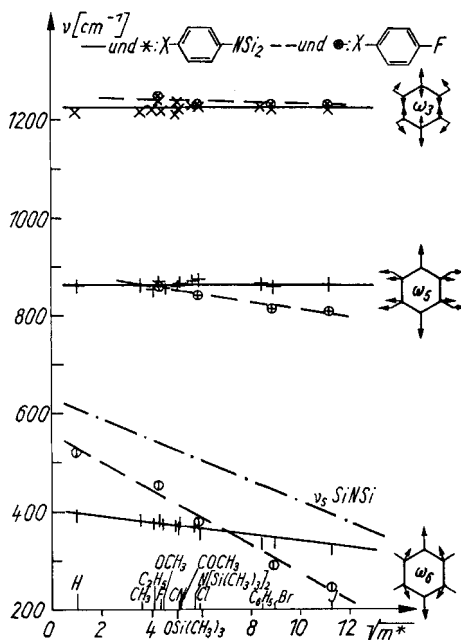


Abb.3. Abhängigkeit der ν_s SiNSi- und der X-sensitiven Schwingungen in p-substituierten Benzolen von der Masse der Substituenten (* im Kopf der Abb. stellvertretend für alle verwendeten Zeichen)

Um genauere Aussagen zu ermöglichen, wurden mit Hilfe eines elektronischen Rechners Ausgleichsrechnungen durchgeführt.

In der allgemeinen Gleichung

$$v = k + b\sqrt{m^*} \quad (2)$$

wurden die Konstante k und der Koeffizient b nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate als Bestwerte bestimmt. Für die ν_s SiNSi- und die mit ihr koppelnde X-sens. i.p.-Schwingung ω_6 ergaben sich folgende Beziehungen:

$$\nu_{\text{SiNSi}} = 627,2 \pm 16,0 - (20,4 \pm 2,6) \sqrt{m^*} \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

$$\bar{m}(\nu_s \text{ SiNSi}) = 22,7 \text{ cm}^{-1} \quad r = -0,939$$

$$\omega_6 = 406,7 \pm 3,7 - (7,20 \pm 0,62) \sqrt{m^*} \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

$$\bar{m}(\omega_6) = 5,3 \text{ cm}^{-1} \quad r = -0,972$$

($\bar{m}$ = mittlerer quadratischer Fehler der berechneten gegenüber den beobachteten Wellenzahlen, r = Korrelationskoeffizient).

Der kleine Fehler $\bar{m}$ und der gute Korrelationskoeffizient für die Abhängigkeit der ω_n -Schwingung von m^* zeigen, daß sowohl die Bestimmungsmethode von m^* als auch die

als linear angenommene Beziehung zwischen ν und $\sqrt{m^*}$ keine größeren Fehler in die Betrachtungen bringen. Auf die Wellenzahl der ν_s SiNSi müssen allerdings noch weitere Faktoren Einfluß nehmen, da in (3) die Fehler doch etwas größer sind und auch r nicht sehr gut ist. (Untersuchungen dazu sollen Gegenstand einer weiteren Veröffentlichung sein.)

Die X-sens. i.p.-Schwingungen ω_{20} („ ν C—X““) und ω_{22} sind in beiden Verbindungsreihen gleichermaßen stark von X abhängig. In der BTSA-Reihe liegen sie zwischen 1291 und 1060 bzw. 806—624 cm^{-1} . (Dabei ist zu beachten, daß ω_{20} für Verbindungen mit einem Substituenten der Art C—X—Y in eine „ ν C—X““ $\triangleq$ „ ν_{as} C—X—Y“ und eine „ ν X—Y““ $\triangleq$ „ ν_s C—X—Y“ aufspaltet, wenn X und Y ähnliche Massen haben.) In der Reihe der p-Fluorhalogenbenzole liegt ω_{20} zwischen 1212—1050 und ω_{22} zwischen 737—575 cm^{-1} .

Die inneren Schwingungen der Trimethylsilylgruppe sind mit Ausnahme der ν_s SiC₃ sehr lagekonstant und liegen in den gleichen Bereichen wie bei bisher untersuchten Verbindungen^{12–14}) (Tab. 7).

Tabelle 7

Wellenzahlen und IR-Intensitäten der inneren Schwingungen der Trimethylsilylgruppe in der BTSA-Reihe

Schwingung	IR		RE
	ν [cm^{-1}]	Intens.	ν [cm^{-1}]
ν_{as} CH ₃	2952–2961	m–st	2952–2967
ν_s CH ₃	2896–2902	s–m	2896–2909 p
δ_{as} CH ₃	1385–1415	ss–s	1408–1418
δ_s CH ₃ ^{a)}	1247–1264	sst	1249–1265 z. T. p
ρ_{as} CH ₃ ^{b)}	809– 842	sst	812– 847
ρ_s CH ₃ ^{c)}	748– 775	m–st	747– 772 z. T. p
ν_{as} SiC ₃	680– 688	m	681– 688

a) überlagert von ν ring A“.

b) überlagert von δ CH o.p. A', A"

c) für X = H oder C₆H₅ überlagert von δ CH o.p. A'.

Die δ_s CH₃, ρ_{as} CH₃ und ρ_s CH₃ spalten häufig auf. (Diese Aufspaltung erfolgt auch in aliphatischen Verbindungen, die Doppelbanden oder Schultern sind daher nicht nur ein Ergebnis der Überlagerung mit Banden von Phenylschwingungen.) Die ν_s CH₃ und ν_s SiC₃-Schwingungen führen meistens zu den intensivsten Linien des RAMAN-Spektrums und sind immer polarisiert. Eine Ausnahme bildet Verbindung IV, in der ν_s SiC₃ im RAMAN-Spektrum nur schwach und nicht polarisiert ist. Die IR-Banden der δ_{as} CH₃-Schwingungen sind sehr schwach, breit und uncharakteristisch. Die ν_s SiC₃ ist wie die ν_s SiNSi funktionell X-sensitiv, was wahrscheinlich auf eine geringe Kopplung zwischen diesen beiden Schwingungen zurückzuführen ist (vgl. Tab. 6).

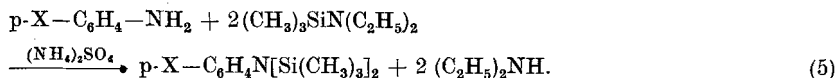
Experimentelles

Darstellung der Substanzen

Alle untersuchten BTSA wurden aus den entsprechenden primären Aminen nach¹⁸⁾ durch Silylierung mit Diäthyltrimethylsilylamin in Gegenwart von (NH₄)₂SO₄ als Kataly-

¹⁸⁾ J. HILLS, V. HAGEN, H. LUDWIG u. K. RÜHLMANN, Chem. Ber. **99**, 776 (1966).

sator dargestellt, wobei das Gleichgewicht durch Abdestillieren des entstehenden Diäthylamins während der Reaktion zugunsten der Bildung der bissilylierten Amine verschoben wird:



Die silylierten Produkte sind hydrolyseempfindlich und reagieren z. T. auch mit Luftsauerstoff unter Braunfärbung, wobei wahrscheinlich eine oxidative Polymerisierung erfolgt¹⁹). Durch direktes Eindestillieren der Substanzen in die RAMAN-Küvetten unter N₂-Vakuum konnten in fast allen Fällen farblose Proben erhalten und für die RAMAN-Aufnahmen verwendet werden. Im Gegensatz dazu wurden einige Verbindungen in der Literatur als gelbe Öle beschrieben²⁰). Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden die Substanzen erforderlichenfalls vorher gaschromatographisch gereinigt (Säule: 1 m, 10% OE 4178 auf alkalisch vorbehandeltem Porolith) und im Trockenkasten zur Messung vorbereitet. (Als Verunreinigung kommen hauptsächlich die entsprechenden monosilylierten Aniline in Frage, da sie etwa ähnliche Siedepunkte besitzen wie die analogen BTSA.) Die Anreicherung für die Isotopenverbindungen betrug 96,8% ¹⁵N im C₆H₅¹⁵NH₂ und 99,1% D im Kern bei C₆D₅NH₂.

Substanzen:

N,N-Bis(trimethylsilyl)-p-toluidin p-CH₃-C₆H₄-N[Si(CH₃)₃]₂

Ausbeute 70%, Kp. 98–99°/6 Torr, n_D²⁰ 1,4878, d₄²⁰ 0,8815

Analyse (ber./gef.) C 62,06/64,11; H 10,04/8,76.

N,N-Bis(trimethylsilyl)-p-äthylanilin p-C₂H₅-C₆H₄-N[Si(CH₃)₃]₂

Ausbeute 75%^a) Kp. 82,0–82,5°/0,33 Torr

N,N-Bis(trimethylsilyl)-p-anisidin p-CH₃O-C₆H₄-N[Si(CH₃)₃]₂

Ausbeute 67%^a), Kp. 79–81°/0,25 Torr, n_D²⁰ 1,4989, d₄²⁰ 0,9372 (vgl. ²¹)).

N,N-Bis(trimethylsilyl)-p-acetylanilin p-CH₃CO-C₆H₄-N[Si(CH₃)₃]₂

Ausbeute <10%^a) Kp. 90–95°/0,2 Torr

Analyse (ber./gef.) C 60,14/61,94 H 9,03/9,53

N,N-Bis(trimethylsilyl)-p-fluoranilin p-F-C₆H₄-N[Si(CH₃)₃]₂

Ausbeute 90%, Kp. 55–57°/0,15 Torr, n_D²⁰ 1,4737, d₄²⁰ 0,9384

Analyse (ber./gef.) C 56,40/56,31; H 8,70/8,99.

N,N-Bis(trimethylsilyl)-p-chloranilin p-Cl-C₆H₄-N[Si(CH₃)₃]₂

Ausbeute 80%^a), Kp. 85–87°/1,2 Torr, n_D²⁰ 1,4968, d₄²⁰ 0,9227

Analyse (ber./gef.) C 52,99/53,1; H 8,17/8,1.

N,N-Bis(trimethylsilyl)-p-bromanilin p-Br-C₆H₄-N[Si(CH₃)₃]₂

Ausbeute 83%^a), Kp. 84°/0,3 Torr, n_D²⁰ 1,5268^b)

Analyse (ber./gef.) C 47,10/45,07; H 7,19/6,43 (vgl. ²⁰)).

N,N-Bis(trimethylsilyl)-p-jodanilin p-I-C₆H₄-N[Si(CH₃)₃]₂

Ausbeute 80%^a), Kp. 103–104°/0,8 Torr, n_D²⁰ 1,5380, d₄²⁰ 1,2359

Analyse (ber./gef.) C 39,65/39,8; H 6,11/6,15.

N,N-Bis(trimethylsilyl)-p-cyananilin p-CN-C₆H₄-N[Si(CH₃)₃]₂

Ausbeute <10%^a), Kp. 106–108°/0,01 Torr.

¹⁹) F. EFFENBERGER, W. D. STOHRER u. A. STEINBACH, Angew. Chem. **81**, 261 (1969).

²⁰) W. BROSER u. W. HARRER, Angew. Chem. **77**, 1139 (1965).

²¹) G. BARNIKOW u. W. ABRAHAM, Z. Chem. **8**, 335 (1968).

N,N-Bis(trimethylsilyl)-p-biphenylamin $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4\text{—N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$

Ausbeute 77%^{a)}, Kp. 125–127°/0,25 Torr, n_D^{20} 1,5563^{b)}, d_4^{20} 0,8829.

N,N,O-Tris(trimethylsilyl)-p-aminophenol $p\text{-(CH}_3)_3\text{SiO—C}_6\text{H}_4\text{—N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$

(aus p-Aminophenol) Ausbeute 82%, Kp. 99–100°/0,4 Torr, n_D^{20} 1,4781, d_4^{20} 0,9047

Analyse (ber./gef.) C 55,30/57,68; H 9,61/9,71.

N,N,N',N'-Tetrakis-[trimethylsilyl]-p-phenylendiamin

$p\text{-}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$

(aus p-Phenylendiamin) Ausbeute 72%,

Kp. 112–116°/0,25 Torr, F. 96°

Analyse (ber./gef.) C 54,46/54,77; H 10,18/10,20.

(Von gefärbten Substanzen wurden Brechungsindex und Dichte nicht bestimmt.)

^{a)} Gesamtausbeute an mono- und bisisylierter Verbindung vor der GC-Reinigung.

^{b)} Werte für nicht GC-gereinigte Substanzen.

Aufnahme der Spektren

Die IR-Spektren registrierte das Ultrarotspektrophotometer UR-10 bzw. UR-20 des VEB Carl Zeiss, Jena, im Bereich von 400–4000 cm^{-1} unter Standardbedingungen. Die flüssigen Substanzen kamen in kapillarer Schichtdicke, die festen in einer Lösung in CCl_4 zur Aufnahme.

Die photoelektrische Registrierung der RAMAN-Spektren erfolgte am Cary-RAMAN-Spektrometer Mod. 81 (Cary Instruments, Monrovia, USA) mit Torontobrenner unter Benutzung von 5-ml-Flüssigkeitsküvetten. Für die Aufnahme von $\text{C}_6\text{H}_5^{15}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{C}_6\text{D}_5\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden 0,2-ml-Kapillarküvetten verwendet. Die Depolarisationsgrade wurden mit Hilfe orthogonal polarisierter Polaroidfolien qualitativ bestimmt. Die Wellenzahlenangaben der Übersichtsspektren sind auf $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, die Präzisions-Frequenzmessungen der ν_s SiNSi-Linien in den RAMAN-Spektren auf $\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ genau.

Frequenztabellen (Wellenzahlen in cm^{-1})

$\text{C}_6\text{D}_5\text{—N}(\text{SiMe}_3)_2$

IR: 402 s, b, 457 m, 552 m, 595 sss, 618 s, 645 ss, 657 ss, 684 m, 699 Sch, 755 m, 760 Sch, 801 Sch, 814 Sch, 826 Sch, 838 sst, 869 m, 899 sst, 911 Sch, 946 Sch, 961 sst, 1035 s, 1167 st, 1251 sst, 1296 ss, 1372 st, 1390 s, 1413 s, 1553 Sch, 1563 m, 2256 ss, 2278 s, 2290 Sch, 2305 ss, 2901 s, 2955 m.

RE: 200 (5), 221 Sch, 250 Sch, 282 (1), 358 (1), 386 (5)p, 457 (0,2), 550 (0,8), 589 (10)p, 618 (4)p, 645 Sch, 655 (3)p, 685 (2), 699 Sch p, 751 (1,5), 807 Sch, 839 (3), 869 (2)p, 900 (2)p, 959 (10)p, 975 Sch, 1039 (0,1), 1165 (5), 1252 (1), 1375 (0,2), 1410 (1), 1570 (4), 2265 (3), 2290 (4).

$p\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—N}(\text{SiMe}_3)_2$

IR: 401 s, 409 Sch, 467 s, 502 ss, 527 st, 551 ss, 621 m, 648 s, 685 m, 720 m, 755 m, 790 Sch, 809 st, 825 Sch, 340 sst, 904 sst, 927 st, 974 sst, 1020 s, 1105 s, 1173 s, 1220 sst, 1252 sst, 1263 st, 1298 ss, 1404 s, b, 1447 s, b, 1506 st, 1573 ss, 1611 ss, b, 2869 Sch, 2899 s, 2924 s, 2956 st, 3023 s, 3049 s, 3081 s.

RE: 196 (6), 246 (4), 277 (2), 342 Sch, 352 (4), 382 (7)p, 469(0), 528(0), 550(4)p, 611(0), 648(10)p, 688 (4), 719 (0,5), 750 (2), 789 (4) p, 837 (1) p, 863 (1)p, 905 (1) p, 929 (0,5), 973 (1), 1020 (0), 1106 (0), 1173 (3)p, 1216 (8)p, 1250 (1), 1264 Sch, 1303 (1), 1411 (1), 1438 (1), 1508 (0,5), 1575 (0), 1612 (6), 2900 (10)p, 2921 (5), 2958 (7), 3000 Sch, 3037 (2), 3057 (3)p.

$p\text{-C}_2\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4\text{—N}(\text{SiMe}_3)_2$

IR: 425 sss, 470 s, 532 s, 573 s, 622 s, 648 s, 684 m, 732 ss, 755 s, 776 ss, 820 st, 840 sst, 904 sst, 931 st, 974 sst, 1020 s, 1063 ss, 1109 s, 1174 s, 1220 st, 1251 st, 1263 m, 1300 ss, 1328 ss, 1402 s, 1414 s, 1447 s, 1507 m, 1607 s, 2877 s, 2899 m, 2934 Sch, 2955 Sch, 2964 st, 3022 s, 3049 s, 3081 s.

RE: 193 (2), 232 (2), 282 Sch, 323 (0,2) p, 375 (2) p, 424 (0,3), 470 (0), 538 (0,2), 573 (0,6) p, 611 (3) p, 646 (3) p, 684 (2), 724 (0,1), 749 (0,6), 762 (1) p, 783 (1,5) p, 812 (0), 852 (1,5) p, 904 (0,7) p, 932 (0,1), 969 (0,6), 1016 (0,2) p, 1063 (1) p, 1123 (0,1), 1177 (2) p, 1220 (3) p, 1252 (0,4), 1265 (0,1), 1291 (3) p, 1327 (1), 1410 (0,8), 1447 (1,5), 1515 (0,4), 1614 (10), 2861 Sch, 2900 (10) p, 2935 (1), 2960 (7), 3013 (1), 3033 (2), 3052 (3).

$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

IR: 441 s, 485 s, 537 m, 563 s, 618 m, 650 sss, 682 m, 722 s, 754 m, 787 m, 820 st, 839 sst, 906 sst, 918 st, 950 s, 973 sst, 1009 ss, 1041 st, 1101 m, 1167 ss, 1215 sst, 1244 Sch, 1251 sst, 1263 Sch, 1297 s, 1402 ss,b, 1443 m, 1464 m, 1507 st, 1580 s, 1606 s, 2835 m, 2901 m, 2955 st, 3000 s, 3035 s, 3092 s.

RE: 193, 244, 267 Sch, 337 (0,5), 375 (5) p, 386 Sch, 433 (0), 488 (0,5), 567 (4) p, 610 (3) p, 652 (6) p, 684 (3), 710 Sch, 725 (0,5), 752 (1), 767 (0), 790 (5) p, 842 Sch p, 857 (4) p, 907 (3) p, 976 (1), 1011 (0), 1045 (1), 1109 (0), 1170 (4) p, 1217 (3) p, 1242 (4) p, 1262 (2) p, 1301 (4) p, 1411 (2), 1445 (2), 1454 (2), 1507 (0,5), 1582 Sch, 1610 (9), 2834 (5) p, 2901 (10) p, 2958 (10), 3000 (5), 3067 (7) p.

$p\text{-CH}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

IR: 402 s, 470 s, 503 ss, 632 s, 573 s, 621 s, 648 s, 684 m, 730 ss, 756 s, 775 s, 820 st, 840 sst, 904 sst, 931 st, 975 sst, 1019 s, 1049 ss, 1109 s, 1174 s, 1220 sst, 1251 sst, 1262 m, 1298 ss, 1376 ss, 1401 s, 1414 s, 1446 s, 1456 s, 1504 m, 1605 s, 2875 s, 2898 s, 2933 s, 2957 Sch, 2963 st, 2997 Sch, 3049 s, 3080 s.

RE: 250 Sch, 323 (4), 378 (8), 435 (4), 469 (3), 501 (4), 532 (2), 570 (3), 606 (2), 648 (10), 681 (4), 752 (4), 772 (1), 792 (3), 817 (2), 831 (2), 863 (1), 893 (2), 910 (4), 931 (2).

$p\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

IR: 474 s, 532 m, 549 ss, 621 m, 649 ss, 685 m, 719 m, 756 m, 804 m, 820 sst, 839 sst, 904 sst, 921 sst, 974 sst, 1014 s, 1087 m, 1150 m, 1206 sst, 1234 m, 1252 sst, 1264 Sch, 1287 ss, 1408 s, b, 1440 s, b, 1455 s, b, 1500 sst, 1598 s, 2902 m, 2957 st, 3042 s, 3069 ss, 3100 ss.

RE: 197 (4), 251 (3), 276 (1,5), 328 (0,1), 382 (6) p, 478 (0,1), 547 (4) p, 612 (0,2), 649 (9) p, 686 (3), 720 (0,7), 754 (1,5) b, 806 (3) p, 840 (2) p, 866 (2) p, 907 (2) p, 924 (0,6), 975 (0,5), 1018 (0,2) p, 1091 (0,3), 1153 (2) p, 1210 (1) p, 1237 (7) p, 1252 Sch, 1291 (0,6), 1414 (2), 1430 (0,5), 1507 (0,6), 1603 (3), 2902 (10) p, 2958 (9), 3070 (6) p, 3099 (1).

$p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

IR: 407 ss, 462 s, b, 522 st, 619 s, 632 ss, 684 m, 704 s, 715 m, 756 m, 762 Sch, 815 st, 825 Sch, 840 sst, 902 sst, 926 st, 968 sst, 1011 m, 1089 m, 1163 s, 1217 st, 1228 Sch, 1247 sst, 1258 st, 1291 s, 1397 s, b, 1411 Sch, 1442 s, 1476 st, 1577 s, 1589 ss, 2899 s, 2954 m, 3024 ss, 3077 ss.

RE: 52 Sch, 195 (5), 244 (2), 267 Sch, 313 (1), 351 (3), 364 (4) p, 418 (0), 475 (1) p, 525 (0), 638 (10) p, 684 (2), 707 (2) p, 749 (1), 762 (0,5) p, 818 Sch, 837 (1), 872 (1) p, 907 (1) p, 930 (0,5), 972 (0,5), 1018 (0,5) p, 1093 (5) p, 1169 (2) p, 1223 (5) p, 1252 (1), 1293 (1), 1412 (2), 1487 (0), 1591 (8), 2896 (10) p, 2952 (8), 3065 (5) p.

$p\text{-Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

IR: 402 s, b, 409 s, b, 426 sss, 465 s, 499 sss, 521 m, 621 s, 631 ss, 682 m, 713 s, 757 m, 763 Sch, 812 st, 828 Sch, 839 sst, 904 sst, 927 sst, 972 sst, 1010 m, 1072 m, 1093 s, 1169 s, 1221 sst, 1231 Sch, 1250 sst, 1261 Sch, 1292 sss, 1402 s, b, 1446 s, 1480 st, 1579 s, 2897 s, 2955 st, 3030 ss, 3058 ss, 3078 ss.

RE: 186 (4), 247 (1,5), 337 (3) p, 429 (1,5) p, 474 (0), 505 (0), 518 (0,1), 628 (10) p, 688 (2), 749 (0,3), 758 Sch, p, 817 Sch, 842 (1) p, 856 Sch, p, 903 (0,8), 928 (0,1), 971 (0,2), 1007 (0,6) p, 1072 (6) p, 1167 (2) p, 1219 (4) p, 1232 Sch, 1249 (0,2), 1263 Sch, 1288 (0,4), 1409 (1), 1443 (0,2), 1479 (0,2), 1582 (6), 2899 (10) p, 2958 (7), 3062 (4) p.

$p\text{-J}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

IR: 402 ss, 412 ss, 419 ss, 465 s, b, 518 m, 617 s, 627 Sch, 680 m, 712 m, 756 m, 809 m, 825 Sch, 839 sst, 902 sst, 925 st, 969 sst, 1004 m, 1058 s, 1092 s, 1168 s, 1215 sst, 1225 Sch, 1247 sst, 1256 st, 1293 ss, 1385 s, 1395 s, 1440 s, 1470 st, 1568 s, 2897 s, 2952 m, 3015 ss, 3053 ss, 3068 ss.

RE: 109 Sch, 137 Sch, 181 (6), 212 Sch, 242 (2), 272 Sch, 324 (4) p, 417 (3) p, 471 (0), 521 (0,5), 625 (10) p, 686 (3), 751 (1), 765 Sch, p, 838 (1) p, 860 (1) p, 928 (0,5), 971 (0,5), 1007 (1) p, 1060 (4) p, 1173 (6) p, 1220 (5) p, 1249 (1), 1294 (0,5), 1410 (1), 1442 (0), 1477 (0,5), 1577 (9), 2901 (10) p, 2957 (9), 3057 (5) p.

p-CN—C₆H₄—N(SiMe₃)₂

IR: 403 ss, 457 s, 484 ss, 509 ss, 561 m, 622 m, 645 s, 688 m, 732 m, 759 m, 774 s, 820 st, 842 sst, 904 sst, 937 st, 971 st, 1018 ss, 1104 s, 1172 m, 1196 Sch, 1231 st, 1253 st, 1264 m, 1316 m, 1390 s, 1413 s, 1457 s, 1496 st, 1601 st, 2225 m, 2899 s, 2957 m, 3050 s, b.

RE: 157 (0,4), 200 (1), 244 (0,5), 264 (0,5), 299 (0,3), 345 (0,5), 370 (3) p, 410 (0,5), 457 (0,1), 483 (0,4), 509 (1) p, 548 (0,3), 612 (0,6), 648 (4) p, 678 (0,8), 744 (1), 762 (1), 787 (0,8) $\tilde{p}$, 847 Sch, 858 (2) b, $\tilde{p}$, 905 (0,7), 973 (0), 1076 (0), 1177 (10), 1193 (3), 1235 (3), 1320 (1), 1418 (0,5), 1468 (0,2), 1604 (10), 2228 (10), 2902 (4), 2961 (3), 3069 (2).

p-C₆H₅—C₆H₄—N(SiMe₃)₂

IR: 403 s, 425 sss, 469 s, 512 s, 563 s, 574 ss, 604 ss, 621 s, 654 s, 685 m, 698 st, 730 m, 755 Sch, 763 st, 821 st, 839 sst, 904 sst, 936 st, 972 sst, 1008 ss, 1041 ss, 1104 s, 1173 s, 1187 s, 1223 st, 1250 sst, 1263 m, 1286 s, 1403 s, 1430 s, 1448 s, 1459 s, 1483 st, 1515 m, 1605 m, 2898 s, 2954 m, 3029 m, 3058 s, 3076 s.

RE: 193 (0,2), 254 (0,1), 281 (0), 334 (0,1) p, 406 Sch, 417 Sch, 424 (0,4) $\tilde{p}$, 476 (0), 512 (0), 574 (0,1), 604 (0,5) p, 617 (0,2) p, 654 (0,2) p, 685 (0,1), 696 Sch, 725 Sch, 737 (0,1) p, 750 (0,1) p, 765 (0,2), 828 Sch, 841 (0,3) $\tilde{p}$, 862 (0,1) p, 905 (0,1), 967 (0), 997 (0,6) p, 1040 (0,1) p, 1090 (0), 1156 (0,1), 1174 Sch, p, 1187 (0,5) p, 1225 (0,1) $\tilde{p}$, 1285 (6) $\tilde{p}$, 1411 (0), 1463 (0), 1488 (0), 1517 (0,1), 1604 (10), 2909 (1) p, 2967 (1), 3069 (1) $\tilde{p}$.

p-Me₃SiO—C₆H₄—N(SiMe₃)₂

IR: 401 s, 472 ss, 519 s, 554 s, 621 s, 643 s, 683 m, 712 ss, 727 s, 755 m, 822 Sch, 840 sst, 905 sst, 927 sst, 975 st, 1012 ss, 1093 s, 1160 ss, 1212 sst, 1253 sst, 1263 Sch, 1292 Sch, 1410 s, b, 1449 s, 1502 sst, 1601 s, 2899 s, 2956 st, 3034 s, 3081 ss.

RE: 184 (3), 203 Sch, 245 (2), 268 (2), 292 Sch, 344 (0,2), 370 (2) p, 400 (1), 476 (0), 523 (0,1), 556 (0,2) p, 614 (10) p, 645 (2) p, 686 (2), 713 (0,4), 735 (0,4) p, 751 (0,5), 846 Sch, 860 (2) $\tilde{p}$, 910 (1) $\tilde{p}$, 927 Sch, 976 (0,3), 1010 (0), 1103 (0,1), 1165 (2) p, 1213 (2) p, 1257 (3) p, 1294 (2) p, 1413 (1), 1448 (0,4), 1509 (0,2), 1605 (5), 2902 (10) p, 2959 (7), 3062 (3) $\tilde{p}$.

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, b = breit, Sch = Schulter, RE = RAMAN-Effekt, p = polarisiert, $\tilde{p}$ = teilpolarisiert.

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Bereich physikalische Methoden der analytischen Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 1970.

Anshr. d. Verf.: Dr. K. WITKE, Dr. P. REICH und Prof. Dr. H. KRIEGSMANN
Zentralinst. f. physikal. Chemie der DAW
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 6