

Silylamido-Verbindungen von Chrom, Mangan, Nickel und Kupfer³

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
43. Mitt.^{1,2}:

Von

Hans Bürger und Ulrich Wannagat

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 7. April 1964)

Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid reagiert mit CrCl₃, MnJ₂, NiJ₂ und CuJ in Tetrahydrofuran zu flüchtigen, sehr hydrolyse- und sauerstoffempfindlichen Disilylamiden des Cr(III), Mn(II), Ni(II) und Cu(I).

Im Anschluß an die Synthese von Disilylamido-Verbindungen der Elemente Ti⁴, V⁵, Fe und Co⁶ sowie der Zinkgruppe⁷ stellten wir uns die Aufgabe, auch Disilyamide der restlichen Übergangsmetalle der 4. Periode (mit Ausnahme des Sc) darzustellen. Über diese Untersuchungen, die wir aus persönlichen Gründen unterbrechen müssen, soll hier kurz berichtet werden.

In der Reaktion von Übergangsmetallhalogeniden mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (I) nach



¹ 42. Mitt.: P. Geymayer, E. G. Rochow und U. Wannagat, Angew. Chem. **76**, 499 (1964).

² Zugleich 7. Mitt. über silylsubstituierte Metallamide; 6. Mitt.: H. Bürger, O. Smrekar und U. Wannagat, Mh. Chem. **95**, 292 (1964).

³ Vorläufige Mitteilung.

⁴ H. Bürger und U. Wannagat, Mh. Chem. **94**, 761 (1963).

⁵ H. Bürger, O. Smrekar und U. Wannagat, Mh. Chem. **95**, 292 (1964).

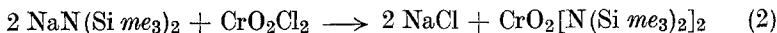
⁶ H. Bürger und U. Wannagat, Mh. Chem. **94**, 1006 (1963).

⁷ H. Bürger und U. Wannagat (unveröffentlicht).

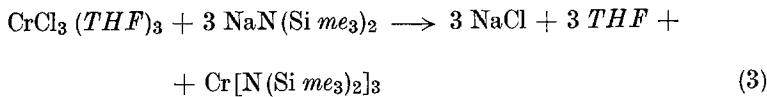
⁸ me = CH₃, M = Metall, THF = Tetrahydrofuran.

fanden wir einen gut geeigneten und recht vielseitigen Weg zur Darstellung von Übergangsmetall-disilylamiden. Die zu einem glatten Ablauf nach (1) erforderliche Löslichkeit beider Komponenten erreichten wir durch Verwendung der Jodide (MnJ_2 , NiJ_2 , CuJ) bzw. der Tetrahydrofuran-Additionsverbindung $CrCl_3(THF)_3$ ⁹ und THF als Lösungsmittel, mit dem I ein leicht lösliches Addukt bildet¹⁰.

Versuche, nach

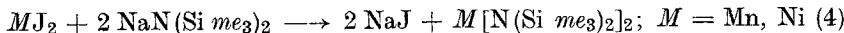


ein $Cr(VI)$ -Disilylamid darzustellen, verliefen auch bei tiefer Temperatur nur unter Reduktion zu $Cr(III)$. Nach



gelang es, in geringer Ausbeute das grüne, sublimierbare Chrom(III)-hexakis-trimethylsilyl-triamid vom Schmp. 120° zu isolieren.

MnJ_2 und NiJ_2 reagieren bereits bei Raumtemperatur in THF -Lösung glatt mit I nach



Während die in guter Ausbeute bei $100^\circ/0,2$ Torr destillierende Mn -Verbindung im Kühler zu fleischfarbenen Kristallen erstarrt, die unter trockenem Stickstoff haltbar sind, sich mit Spuren O_2 jedoch spontan violett, dann schwarz färben und zerfließen, ist die in geringer Ausbeute als blutrote Flüssigkeit bei ca. $80^\circ/0,2$ Torr übergehende Ni -Verbindung auch im Vakuum nur kurze Zeit beständig und zerfällt unter Schwarzfärbung. Sie bildet ein verhältnismäßig stabiles Tetrahydrofuran-Addukt, das erst oberhalb 50° bei $0,2$ Torr das THF abspaltet. $NiCl_2$ ließ sich weder in Toluol noch in THF mit I zur Reaktion bringen. Auf Grund ihrer Flüchtigkeit nehmen wir an, daß die Cr -, Mn - und Ni -Verbindungen monomer vorliegen.

I bildet sowohl mit $CuCl_2$ in Pyridin als auch mit CuJ in THF eine farblose, bei $180^\circ/0,2$ Torr sublimierende Verbindung mit einem $Cu:N$ -Verhältnis von 1:1. Wir halten es für möglich, daß $CuN(Si me_3)_2$ im Dampfzustand — wie die Alkali-bis-(silyl)-amide einerseits und $CuCl$ oder $CuBr$ andererseits — dimer vorliegt. Bei Zutritt von Luftfeuchtig-

⁹ R. J. Kern, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1105 (1962).

¹⁰ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

keit färbt es sich grünblau, bei der Hydrolyse disproportioniert es in Cu und Cu²⁺. Es bindet wie die Ni-Verbindung größere Mengen an THF, die bei 100° und 1 Torr abgespalten werden.

Experimenteller Teil

Infolge der außergewöhnlichen Empfindlichkeit der dargestellten Verbindungen mußten alle Versuche unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. Die Darstellung von I erfolgte nach ¹⁰, die von CrCl₃, MnJ₂, NiJ₂ und CuJ in wasserfreier Form nach ¹¹. Alle Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet.

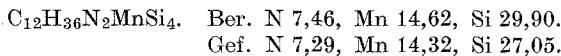
Chrom(III)-hexakis-(trimethylsilyl)-triamid

Es wurden 3,2 g CrCl₃ (0,02 Mol), 0,1 g Zinkstaub und 25 ml THF ½ Stde. lang rückflußerhitzt, bei 0° mit 10 g (0,06 Mol) I versetzt und die unter Grünfärbung ablaufende, exotherme Reaktion durch einstdg. Erhitzen vervollständigt. Nach Filtration wurde im Vakuum eingeengt und destilliert. Bei 135° Badtemp. und 0,8 Torr sublimierten einige hundert Milligramm an grün gefärbten Nadeln vom Schmp. 120° in den Destillationsaufsatz. Sie zersetzen sich spontan an der Luft.



Mangan(II)-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid

17 g MnJ₂ (0,055 Mol) und 20 g (0,11 Mol) I wurden gemischt, bei 20° mit 100 ml THF übergossen, 2 Stdn. rückflußerhitzt und im Vak. eingeengt. Bei 100°/0,2 Torr gingen 15 g (73%) einer zu fleischfarbenen Kristallen erstarrenden, außerordentlich oxydations- und feuchtigkeitsempfindlichen Flüssigkeit über.



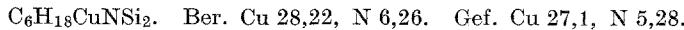
Nickel(II)-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid

wurde analog zur Mn-Verbindung aus 17 g NiJ₂ (0,054 Mol) und 20 g (0,11 Mol) I dargestellt; bei 80°/0,2 Torr destillierten ca. 3 g einer roten Flüssigkeit über, die sich unter Schwarzfärbung zersetzte.



Kupfer(I)-bis-(trimethylsilyl)-amid

erhielten wir wie zuvor aus 19,5 g (0,1 Mol) CuJ und 18,5 g (0,1 Mol) I in 150 ml THF durch einstdg. Rückflußerhitzen. Die grünschwarze Lösung gibt bei 100° im Ölpumpenvakuum THF ab und geht in eine hellgelbe, feste Substanz über, aus der sich anteilweise bei 180° und 0,2 Torr farblose Kristalle heraussublimieren lassen.



¹¹ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart 1960.

Si- und N-Analysen wurden wie üblich durchgeführt, Cr als Cr_2O_3 , Ni, Mn und Cu komplexometrisch bestimmt. Die Einwaagen der vermutlich weitgehend rein vorliegenden Verbindungen wurden durch ihre extreme Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit nachhaltig gestört, die Fehlerbreite der Analysenwerte fällt daher weit höher als üblich aus.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung sowie für ein Forschungsstipendium an *H. B.*, ferner Herrn Prof. Dr. *H. Stamm*, Th. Goldschmidt A. G. Essen, für die Bereitstellung von Trimethylchlorsilan.