

MAX SCHMIDT, INGEBORG RUIDISCH und HUBERT SCHMIDBAUR

Über Silanol- und Germanolester anorganischer Sauerstoffsäuren, VI¹⁾**Arsensäure- und Selensäureester des Trimethylsilanols
und Trimethylgermanols**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

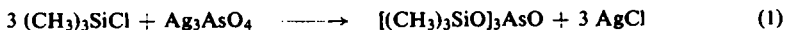
(Eingegangen am 4. März 1961)

Trimethylchlorsilan und Trimethylchlorgerman reagieren in inerten organischen Lösungsmitteln mit Silberarsenat und Silberseleat unter Abscheidung von Silberchlorid zu Trimethylsilyl- und Trimethylgermanylestern der Arsensäure und Selensäure. Die gleichen Silyl- und Germanylverbindungen werden durch Reaktion von Hexamethyldisiloxan bzw. Hexamethyldigermoxan mit Arsenpentoxyd und Selentrioxyd zugänglich. Die Darstellung von Tris-trimethylsilylarsenat ist in jedem Falle von der Bildung polymeren Trimethylsilylmetaarsenats begleitet. Dimethyldichlorsilan, nicht jedoch Dimethyldichlorgerman, reagiert mit Silberseleat unter Bildung von Dimethylsilylseleat.

Die Sauerstoffsäuren der Elemente in der 5. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems bilden in ihrer höchsten Oxydationsstufe mit einer großen Anzahl von Carbinolen stabile Ester. Demgegenüber sind entsprechende Alkylsilanolester bisher nur von der Salpetersäure²⁾, Phosphorsäure^{3,4)} und der Schwefelsäure⁵⁾ in reiner Form bekannt. Von den analogen Estern des Trimethylgermanols gelang bis jetzt die Reindarstellung des Salpetersäure-⁶⁾, Phosphorsäure-⁶⁾ und Schwefelsäureesters⁶⁾. Vor kurzem haben wir über Alkylsilylester von Sauerstoffsäuren der zugehörigen Nebengruppenelemente Vanadin und Chrom berichtet^{7,8)}. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese der Trimethylsilyl- und -germanylester der Säuren von Arsen und Selen. Über ein präparativ günstiges Verfahren zur Darstellung des als Ausgangssubstanz notwendigen Trimethylchlorgermans wird an anderer Stelle berichtet⁹⁾.

DARSTELLUNG VON SILYL- UND GERMANYLARSENATEN

Reines Trimethylchlorsilan reagiert schon unter milden Bedingungen rasch mit Suspensionen von trockenem Silberarsenat in inerten organischen Lösungsmitteln nach der Gleichung:



¹⁾ V. Mittel.: M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR, I. RUIDISCH und P. BORNMANN, *Angew. Chem.* **73**, 408 [1961].

²⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **71**, 220 [1959].

³⁾ R. O. SAUER, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1707 [1944].

⁴⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **93**, 872 [1960].

⁵⁾ W. PATNODE und F. C. SCHMIDT, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 2272 [1945].

⁶⁾ M. SCHMIDT und I. RUIDISCH, unveröffentlicht.

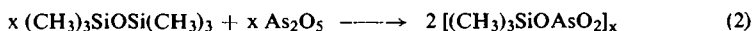
⁷⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **71**, 220 [1959].

⁸⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **70**, 704 [1958].

⁹⁾ M. SCHMIDT und I. RUIDISCH, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

Der Bodenkörper wandelt sich in kurzer Zeit in käsiges Silberchlorid um, was an der langsamen Aufhellung der anfangs braunen Farbe leicht verfolgt werden kann. Aus dem Filtrat erhält man den Ester in reiner Form. Die Ausbeuten liegen wegen des unvollständigen Ablaufs der weitgehend heterogenen Reaktion und auf Grund teilweiser Zersetzung bei der Destillation nur bei 20–30% d. Th.

Der gleiche Silylester bildet sich in geringen Mengen bei der Umsetzung von wasserfreiem Arsenpentoxyd mit Hexamethyldisiloxan. Hauptprodukt dieser Reaktion sind polymere Methylsilylmetaarsenate wechselnder Zusammensetzung (2). Die Ausbeuten an Tris-trimethylsilyl-arsenat liegen auch bei langen Reaktionszeiten (mehrere Tage bei 100°) unter 5% d. Th. (3).



Die analoge Reaktion mit Phosphorpentoxyd und Hexamethyldisiloxan verlief demgegenüber mit Ausbeuten von 60% d. Th. unter Bildung von Tris-trimethylsilyl-phosphat^{3,4}.

Setzt man unter den oben beschriebenen Bedingungen Silberarsenat mit reinem Trimethylchlorgerman um, so gelangt man in Ausbeuten von 35–40% d. Th. zum Tris-trimethylgermanyl-arsenat:



Wegen der geringen Bildungstendenz von Hexamethyldigermoxan im Vergleich zu Hexamethyldisiloxan wird bei der Destillation keine Zersetzung unter Bildung polymerer Metaarsensäureester beobachtet. Die Spaltung von Hexamethyldigermoxan mit Arsenpentoxyd verläuft in Ausbeuten von 15% d. Th. unter Bildung des Tris-trimethylgermanyl-arsenats nach:



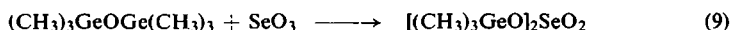
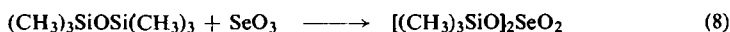
DARSTELLUNG VON SILYL- UND GERMANYLSELENATEN

In gleicher Weise wie Silberarsenat reagiert auch Silberselenat in inerten organischen Lösungsmitteln mit Trimethylchlorsilan und Trimethylchlorgerman unter Bildung von Bis-trimethylsilyl-selenat bzw. Bis-trimethylgermanyl-selenat und Abscheidung von Silberchlorid nach den Gleichungen:



Die Aufarbeitung führt mit guten Ausbeuten zu den formulierten neuen Estern in ausgezeichneter Reinheit.

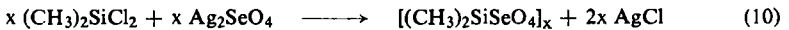
Diese beiden Ester werden auch in nahezu quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von Hexamethyldisiloxan bzw. Hexamethyldigermoxan mit Selentrioxyd zugänglich.



Diese beiden Reaktionen sind unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß und bei tiefen Temperaturen auszuführen, da bereits bei Raumtemperatur explosionsartige Oxydation der organischen Gruppen durch das äußerst aggressive Selentrioxyd unter gleichzeitiger Abscheidung von elementarem Selen eintreten kann.

In Analogie zu diesen beiden Umsetzungen konnten durch Reaktion von Hexamethyldisiloxan mit $\text{SO}_3^{10)}$ und $\text{CrO}_3^{8)}$ bzw. von Hexamethyldigermoxan mit SO_3 und $\text{CrO}_3^{6)}$ die Bis-trimethylsilyl-ester sowie die Bis-trimethylgermanyl-ester der Schwefelsäure und Chromsäure dargestellt werden. Durch Einwirkung von SO_3 und CrO_3 auf Hexamethylgermanosiloxan entsteht Trimethylsilyltrimethylgermanylsulfat und -chromat¹¹⁾. Bei all diesen Reaktionen ist allgemein eine Abnahme der Reaktivität der Säureanhydride vom SO_3 über SeO_3 zum CrO_3 festzustellen.

Bifunktionelles Dimethyldichlorsilan reagiert mit Silberseleat nach:



unter Bildung von kristallinem Dimethylsilylseleat, das sich in seinen Eigenschaften vollkommen an das oben beschriebene Bis-trimethylsilyl-selenat angleicht¹²⁾.

Dimethyldichlorgerman reagiert bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel nicht mit Silberseleat.

EIGENSCHAFTEN DER NEUEN ESTER

Die nach obigen Verfahren erstmals dargestellten Ester (s. Tab. 1) sind farblose, fast ausnahmslos stabile Substanzen.

Tab. 1. Physikalische Daten der Silyl- und Germanylarsenate und -selenate

Substanz	Schmp. °C	Sdp./Torr
$((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_3\text{AsO}$	-1.5	76-77°/1.2
$((\text{CH}_3)_3\text{GeO})_3\text{AsO}$	46-47	130-131°/1.5
$((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{SeO}_2$	29.5	62°/1.0
$((\text{CH}_3)_3\text{GeO})_2\text{SeO}_2$	147-148	140°/1.5 (subl.)
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSeO}_3]_x$	69-79	(Zers.)

Die Ester lösen sich in nahezu allen trockenen und protoneninaktiven Lösungsmitteln. Mit Ausnahme des Tris-trimethylsilyl-arsenats sind sie bei Normalbedingungen lange Zeit unzersetzt haltbar. Erst weit über 100° tritt irreversibler Zerfall ein.

Die hauptsächlichen Banden der Infrarotspektren im Bereich von 2-15 μ (5000 bis 667/cm) lassen sich ausnahmslos mit den verschiedenen Struktureinheiten der Verbindungen in Einklang bringen.

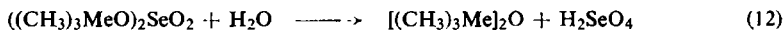
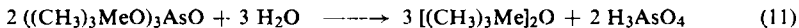
Tris-trimethylsilyl-arsenat oligomerisiert innerhalb weniger Tage bei Raumtemperatur unter Abscheidung farbloser, hygroskopischer Kristalle und gleichzeitiger Bildung von Hexamethyldisiloxan. Die Zusammensetzung dieser sich dauernd weiter verändernden Kristalle entspricht zu Anfang der eines Tetrakis-trimethylsilyl-diarsenats, geht aber schließlich bis auf die Werte eines Trimethylsilylmetaarsenats zurück, wobei es erneut zu einer Abspaltung von Hexamethyldisiloxan kommt. Eine scharfe Zäsur im Verlaufe des Zerfalls auf der Stufe eines der erwähnten Zwischenprodukte war nicht feststellbar.

10) M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 93, 878 [1960].

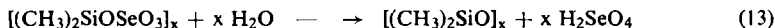
11) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Chem. Ber. 94, 1138 [1961].

12) Die unbefriedigende Reinheit des Rohprodukts konnte bisher nicht höhergetrieben werden (Analyse, Schmelzpunkt).

Die Verbindungen sind unter strengem Feuchtigkeitsausschluß gut zu handhaben. Die dargestellten Trimethylsilylester werden schon von Spuren Feuchtigkeit rasch unter Bildung von Trimethylsilanol bzw. Hexamethyldisiloxan und den entsprechenden freien Säuren zersetzt, während die Hydrolyse der analogen Trimethylgermanylester in gleicher Weise, nur beträchtlich langsamer verläuft.



(Me = Si, Ge)



Die bei den formulierten Solvolysereaktionen gebildeten freien Säuren sind nach den üblichen Methoden leicht quantitativ erfassbar: Freie Arsensäure kann jodometrisch oder gravimetrisch in Form von Magnesiumpyroarsenat bestimmt werden; bei freier Selensäure ist eine acidimetrische Titration sowie die Reduktion zu elementarem Selen möglich.

Herrn Dipl.-Chem. P. BORNEMANN sind wir für die Darstellung von reinstem Selentrioxyd zu großem Dank verpflichtet. Gleichfalls danken wir dem Institutsvorstand Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für finanzielle Unterstützung sowie der UNION MINIÈRE DU HAUT-KATANGA, Brüssel, für die kostenlose Überlassung von Germaniummetall.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Reaktion von Trimethylchlorsilan und Trimethylchlorgerman mit Silberarsenat und Silberselenat*: Die folgende allg. Vorschrift in Kombination mit Tab. 2 erlaubt eine einfache Darstellung der Arsensäure- und Selensäureester des Trimethylsilanols und Trimethylgermanols.

Eine genau gewogene Menge des scharf getrockneten Silbersalzes wird in einem Zweihalschiffkolben in dem geeigneten Lösungsmittel suspendiert und etwa 20 Min. bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Magnetrührers intensiv gerührt. Auf einen Hals des Kolbens ist ein mit einem Calciumchloridrohr versehener Rückflußkühler aufgesetzt. Der andere Kolbenhals trägt einen Tropftrichter. Aus letzterem wird, nachdem sich in der Suspension das Verteilungsgleichgewicht eingestellt hat, langsam die auf das Silbersalz berechnete, stöchiometrische Menge Trimethylchlorsilan bzw. Trimethylchlorgerman zugegeben. Der Reaktionskolben wird mit Hilfe eines Heizbades auf die jeweils in der Tabelle angegebenen Reaktionstemperaturen gebracht. Nach Ablauf der ebenfalls Tab. 2 zu entnehmenden Reaktionszeit wird der Tropftrichter gegen eine Umkehrfritte ausgetauscht und der zweite Hals des Kolbens verschlossen. Durch Drehen der Apparatur und Anlegen eines geringen Vakuums wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand zweimal mit trockenem Lösungsmittel ausgewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand sofort über eine Brücke destilliert oder in einem Sublimationsrohr sublimiert. Wenn nötig, wird diese Reinigungsoperation nochmals wiederholt. Alle Operationen erfordern absoluten Feuchtigkeitsausschluß, die Umsetzungen selbst auch größtmöglichen Lichtausschluß.

2. *Darstellung von Tris-trimethylsilyl- und Tris-trimethylgermany-arsenat durch Umsetzung von Hexamethyldisiloxan und Hexamethyldigermoxan mit Arsenpentoxyd*: Die aus Tab. 3 zu entnehmende Menge an Arsenpentoxyd wird in einem kleinen Schiffkolben im Überschuß von Siloxan bzw. Germoxan suspendiert und für die ebenfalls aus der Tabelle zu ersiehende Zeit-

Tab. 2. Ansätze zur Darstellung von Silyl- und Germanylestern der Arsen- und Selenensäure aus Trimethylchlorsilan und Trimethylchlorgerman und den entsprechenden Silbersalzen

Versuch	Silbersalz (g)	(Mol)	Chlorsilan (g)	$\frac{1}{2}$ (Mol)	Chlorgerman (g)	(Mol)	Lösg.-Mittel (ml)	Reakt.- Zeit	Reakt.- Temp.	Produkt (g)	(% d. Th.)
	Ag_3AsO_4		$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$				CH_2Cl_2	Stdn.	°C	$((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_3\text{AsO}$	
1.	15.0	0.032	10.7	0.099	—	—	80	1.5	25	2.0	17.1
2.	15.0	0.032	10.7	0.099	—	—	40	1.5	25	3.5	29.0
3.	30.0	0.064	21.0	0.194	—	—	80	1.5	25	4.5	18.8
	Ag_3AsO_4				$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$		C_6H_6	Stdn.	°C	$((\text{CH}_3)_3\text{GeO})_3\text{AsO}$	
4.	4.63	0.010	—	—	4.59	0.030	20	3.5	80	1.9	38.6
5.	2.31	0.005	—	—	2.28	0.015	20	4	80	0.9	36.1
	Ag_2SeO_4		$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$				C_6H_6	Stdn.	°C	$((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{SeO}_2$	
6.	3.6	0.01	2.20	0.02	—	—	35	1.5	25	1.7	58.5
7.	3.6	0.01	2.20	0.02	—	—	50	1.5	20	2.1	72.4
	Ag_2SeO_4		$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$				C_6H_6	Stdn.	°C	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSeO}_3]_k$	
8.	4.75	0.013	1.7	0.013	—	—	35	2.5	20	1.54	59.0
	Ag_2SeO_4				$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$		C_6H_6	Stdn.	°C	$((\text{CH}_3)_3\text{GeO})_2\text{SeO}_2$	
9.	1.43	0.004	—	—	1.22	0.008	15	1.5	25	1.00	66.6
10.	1.43	0.004	—	—	1.22	0.008	20	3.0	25	1.06	70.1

dauer auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht. Der Kolben ist mit einem Rückflußkühler und einem Calciumchloridrohr versehen. Nach Beendigung der Reaktion wird durch eine Umkehrfritte von ungelöstem Arsenpentoxyd abgetrennt, das überschüssige Siloxan bzw. Germoxan i. Vak. bei Raumtemperatur abgezogen und aus dem verbleibenden höher siedenden Rückstand der jeweilige Arsensäureester durch Vakuumdestillation isoliert.

Tab. 3. Ansätze zur Darstellung von Silyl- und Germanylorthoarsenat aus Arsenpentoxyd und Siloxan bzw. Germoxan

Vers.	As ₂ O ₅		((CH ₃) ₃ Si) ₂ O		((CH ₃) ₃ Ge) ₂ O		Reakt.- Zeit (Std.n.)	Reakt.- Temp. (°C)	Produkt	
	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)			(g)	(% d. Th.)
									((CH ₃) ₃ SiO) ₃ AsO	
1.	15.0	0.065	38.1	0.23	—	—	20	100	0.1	1.0
2.	3.0	0.013	38.1	0.23	—	—	30	100	0.07	1.0
									((CH ₃) ₃ GeO) ₃ AsO	
3.	0.19	0.0008	—	—	0.75	0.003	1.5	137	0.12	15.0

3. Darstellung von Bis-trimethylsilyl- bzw. Bis-trimethylgermanyl-selenat durch Umsetzung von Hexamethyldisiloxan bzw. Hexamethyldigermoxan mit Selentrioxyd: Die aus Tab. 4 zu entnehmende Menge an Siloxan bzw. Germoxan gibt man in einen kleinen Zweihalskolben, dessen einer Schliiff mit einem Calciumchloridrohr versehen ist und dessen zweiter Schliiff die mit der angegebenen Menge an Selentrioxyd gefüllte Einwurfbirne trägt. Das überschüssige Siloxan bzw. Germoxan wird durch Kühlung mit flüssiger Luft ausgefroren und anschließend das Selentrioxyd eingeworfen. Man läßt nun ganz langsam auf Raumtemperatur aufwärmen, wobei es zur Bildung einer klaren Lösung kommt. Nach Abzug des überschüssigen Siloxans bzw. Germoxans im Vakuum bei Raumtemperatur werden die in quantitativer Ausbeute entstehenden Selensäureester durch Destillation bzw. Sublimation gereinigt.

Tab. 4. Ansätze zur Darstellung von Silyl- und Germanylselenat aus Selentrioxyd und Hexamethyldisiloxan bzw. Hexamethyldigermoxan

Vers.	SeO ₃		((CH ₃) ₃ Si) ₂ O		((CH ₃) ₃ Ge) ₂ O		Produkt	
	(mg)	(mMol)	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)	(mg)	(% d. Th.)
							((CH ₃) ₃ SiO) ₂ SeO ₂	
1.	201.5	1.59	3.5	0.022	—	—	438.3	95.5
							((CH ₃) ₃ GeO) ₂ SeO ₂	
2.	97.2	0.77	—	—	1.26	0.005	266.5	92.0

Analysenwerte

((CH ₃) ₃ SiO) ₃ AsO	(358.1)	Ber. As 20.93	Gef. As 20.85
((CH ₃) ₃ SiO) ₂ SeO ₂	(289.2)	Ber. Se 27.29	Gef. Se 27.09
[(CH ₃) ₂ SiOSeO ₃] _x	(201.1)	Ber. Se 39.26	Gef. Se 35.17
((CH ₃) ₃ GeO) ₃ AsO	(491.7)	Ber. As 15.24	Gef. As 15.12
((CH ₃) ₃ GeO) ₂ SeO ₂	(378.4)	Ber. Se 20.87	Gef. Se 20.92