

HUBERT SCHMIDBAUR, HORST-SIEGFRIED ARNOLD  
und ERWIN BEINHOFER

Präparative und spektroskopische Untersuchungen an  
Heterosiloxanen mit Arsen und Antimon

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg  
(Eingegangen am 2. September 1963)

Umsetzung von Natriumtrimethylsilanolat mit Methyl- und Phenylhalogenarsinen bzw. -stibinen führt zu den Organoarsino- und Organostibinosiloxanen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOAs}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{CH}_3)_4$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ .

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen werden beschrieben, ihre Zusammensetzung und Konstitution durch übersichtliche Abbaureaktionen mit Thionylchlorid, durch Analyse und durch IR-Spektren gesichert. NMR-spektroskopische Daten der Antimon(V)-siloxane beweisen den auch aus IR-Spektren und aus dem chemischen Verhalten ableitbaren Pseudoalkylsilanolat-Charakter dieser Verbindungen.

Während monomeren und polymeren Organoheterosiloxanen mit Heteroelementen aus der dritten und vierten Gruppe des Periodensystems in den letzten Jahren umfangreiche Untersuchungen gewidmet waren<sup>1-4</sup>), ist über Heterosiloxane mit Arsen und Antimon nur wenig bekannt geworden<sup>5-13</sup>). Ein wesentlicher Teil der Arbeiten<sup>6-9, 12</sup>) hatte dabei ausschließlich die Darstellung von Silylestern der Sauerstoffsäuren des Arsens und Antimons zum Gegenstand, deren Eigenschaften denen analoger Phosphor-, Schwefel- und Selenensäureester vergleichbar sind<sup>9, 12, 14-16</sup>). Da die übrigen

- 1) M. F. LAPPERT und G. J. LEIGH, *Developments in Inorganic Polymer Chemistry*, 1. Aufl., Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1962.
- 2) F. G. A. STONE und W. A. G. GRAHAM, *Inorganic Polymers*, 1. Aufl., Acad. Press, New York 1962.
- 3) M. G. WORONKOW, Heterolytische Spaltungsreaktionen der Siloxanbindung, in: „Chemie und prakt. Anwendung siliciumorgan. Verb.“, 6. Ausg. d. Konferenzber., Verl. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Leningrad 1961.
- 4) a) Vgl. auch Literaturangaben bei H. SCHMIDBAUR bzw. H. SCHMIDBAUR und H. HUSSEK, *J. organomet. Chem.* **1**, 28 [1963] und im Druck.  
b) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **94**, 1138 [1961].  
c) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2963 [1961].
- 5) F. A. HENGLEIN, R. LANG und K. SCHEINOST, *Makromolekulare Chem.* **18-19**, 102 [1956].
- 6) R. M. KARY und K. C. FRISCH, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2140 [1957].
- 7) M. G. WORONKOW und N. F. ORLOV, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **1959**, 1506; *C.* **1961**, 7155.
- 8) K. A. ANDRIANOV, A. A. ZHDANOV und E. A. KASHUTINA, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **126**, 1261 [1959]; *C. A.* **53**, 21 624 [1959].
- 9) M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **71**, 553 [1959].
- 10) B. L. CHAMBERLAND und A. G. McDIARMID, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4542 [1960].
- 11) B. L. CHAMBERLAND und A. G. McDIARMID, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 549 [1961].
- 12) M. SCHMIDT, I. RUIDISCH und H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **94**, 2451 [1961].
- 13) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **73**, 655 [1961].
- 14) M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **70**, 469 [1958].
- 15) M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **93**, 878 [1960].
- 16) M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR und A. BINGER, *Chem. Ber.* **93**, 872 [1960].

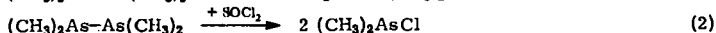
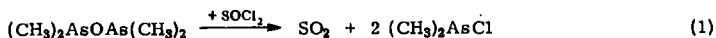
bisher dargestellten Verbindungen mit Si—O—As- bzw. Si—O—Sb-Gruppierung größtenteils auf polymere Strukturtypen mit wechselndem Arsen- und Antimonengehalt beschränkt geblieben sind, wurden nur wenige orientierende spektroskopische Untersuchungen zum Problem der Struktur- und Bindungsverhältnisse in Arsino- und Stibinosiloxanen durchgeführt<sup>10,11</sup>. Es erschien deshalb wünschenswert, an Hand der einfachsten Grundglieder dieser Verbindungsklassen die charakteristischen physikalischen, chemischen und spektroskopischen Eigenschaften systematisch zu untersuchen.

#### ARSINOSILOXANE

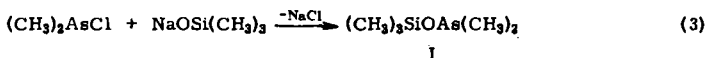
##### 1. Pentamethylarsinosiloxan

Der Grundkörper der homologen Reihe der Alkylarsinosiloxane ist das bisher unbekannte Pentamethylarsinosiloxan (I). Als Ausgangsprodukt zur Synthese dieser einfachsten Verbindung mit Si—O—As-Bindung diente Dimethylchlorarsin, das seit langem bekannte Kakodylchlorid<sup>17</sup>.

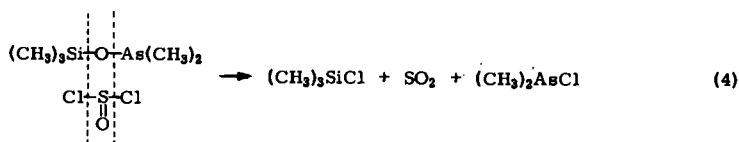
Zur Darstellung von Dimethylchlorarsin aus „Rohkakodyl“ wendeten wir in diesem Zusammenhang ein sehr rasches und einfaches Verfahren an<sup>18</sup>), welches die gewünschte Verbindung in hoher Ausbeute und befriedigender Reinheit liefert: Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die von der Wasserphase abgetrennte „CADETSche Flüssigkeit“ entstehen aus dem enthaltenen Bis-[dimethylarsen]-oxid unter Entwicklung von SO<sub>2</sub> 2 Moll. Dimethylchlorarsin (Gl. (1)). Gleichzeitig wird auch ein Großteil des vorhandenen Tetramethylbiarsins (Kakodyl) unter Reduktion von SOCl<sub>2</sub> in Dimethylchlorarsin übergeführt, eine Reaktion, deren Stöchiometrie noch geklärt werden soll<sup>18</sup>) (Gl. (2)).



Dimethylchlorarsin reagiert rasch, exotherm und quantitativ mit äquivalenten Mengen eines in inerten organischen Solventien gelösten Alkalitrimethylsilanolats unter Abscheidung von Alkalichlorid und Bildung von I:



I wird als farblose, übelriechende und stark giftige Flüssigkeit isoliert. Es ist bis über 150° stabil, unter Normaldruck unzersetzt destillierbar, jedoch sehr oxydations- und hydrolysenempfindlich und muß deshalb unter trockenem, inertem Schutzgas gehandhabt werden. I ist in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und erstarrt bei tiefen Temperaturen zu farblosen Kristallen. Analyse, IR-Spektrum und eine übersichtliche Abbaureaktion beweisen die geforderte Zusammensetzung. So liefert die stöchiometrische Umsetzung von SOCl<sub>2</sub> mit I unter Spaltung der Si—O—As-Brücke äquimolare Mengen an SO<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl nach



17) L. C. CADET DE GASSICOURT, Mémoires de mathématique et physique des savants étrangers 3, 363 [1760]; A. V. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. 107, 257 [1858].

18) H. SCHMIDBAUR und E. BEINHOFER, unveröffentlicht.

Diese Reaktion sowie die unter Bildung von Trimethylsilanol und Kakodyloxid bzw. -hydroxid verlaufende Hydrolyse beweisen das Vorhandensein der Molekülbau- steine  $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  und  $-\text{O}-$  und schließen eine mögliche Umlagerung zu  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(=\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  sicher aus.

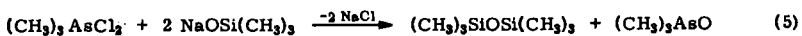
Die beschriebenen Eigenschaften von I zeigen, daß dem  $\text{Si}-\text{O}-\text{As}$ -Gerüst mit dreiwertigem Arsen beträchtliche Stabilität zukommt, die derjenigen analoger Germano- und Stannosiloxane weitgehend entspricht. Dagegen unterscheidet sich Arsinosiloxan in seiner Oxydations- und Hydrolysenempfindlichkeit stark von den analogen Ge- und Sn-Verbindungen<sup>4)</sup>.

## 2. Zur Existenz von Heterosiloxanen mit fünfbindigem Arsen

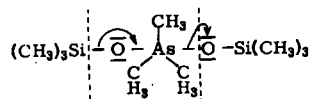
Die erwähnte Oxydationsempfindlichkeit von Arsen(III)-siloxanen sollte den entsprechenden Siloxanderivaten des Arsen(V) nicht mehr eigen sein. Es wurde deshalb versucht, analoge Derivate der Organoarsenhalogenide  $\text{R}_4\text{AsX}$  und  $\text{R}_3\text{AsX}_2$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ,  $\text{X} = \text{Halogen}$ ) zu synthetisieren. Die Wechselwirkung von Alkalitrimethylsilanolat mit Tetramethylarsoniumchlorid, Trimethylarsindichlorid und den analogen Phenylverbindungen führte jedoch nicht zu den gewünschten Substanzen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOAsR}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOAsR}_3\text{Cl}$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{AsR}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Dieser Mißerfolg hatte im Falle der Tetraorganoarsoniumhalogenide teilweise seinen Grund in der Unlöslichkeit dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln, wodurch ein homogener Reaktionsablauf ausgeschlossen war. Eine heterogene Umsetzung war nicht zu erreichen. Die Umhybridisierung des vierbindigen  $\text{sp}^3$ -Zustandes des Arsenatoms in  $\text{R}_4\text{As}^\oplus$ -Ionen in die fünfbindige  $\text{sp}^3\text{d}$ -Konfiguration, wie sie ein Produkt  $\text{R}_4\text{AsOSiR}_3$  verlangt, erfordert offenbar zu hohe Aktivierungsenergien. Ein ionischer Aufbau des Produkts aus  $\text{R}_4\text{As}^\oplus$ -Kationen und sehr energiereichen Silanolationen  $\text{R}_3\text{SiO}^\ominus$  erscheint energetisch ebenso ungünstig. Auch diese Argumente eignen sich zur Erklärung des Ausbleibens der Reaktion.

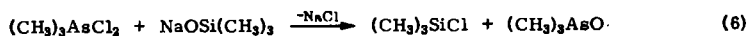
Mit  $(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}_2$  erfolgte zwar wegen günstigerer Löslichkeitsverhältnisse und anderer Strukturvoraussetzungen teilweise eine Reaktion, jedoch wich das System unter Bildung von Trimethylarsinoxid und Hexamethyldisiloxan der gewünschten Produktbildung aus:



Die Reaktion verlief auch unter milden Bedingungen in dieser Richtung, so daß man annehmen darf, daß evtl. intermediär gebildetes Nonamethylarsinodisiloxan sehr leicht nach folgendem Schema zerfällt:



Eine solche spontane Abspaltung von  $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$  erfolgte auch bei der Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}_2$  mit nur einem Mol. Silanolat, wobei nach



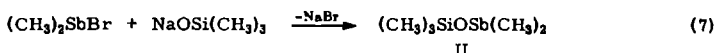
Trimethylchlorsilan als Nebenprodukt gebildet wurde.

In beiden Fällen wird demnach die Ausbildung der Koordinationszahl fünf am Arsenatom durch Errichtung einer Doppelbindung zum Sauerstoffatom vermieden. Bei den Umsetzungen mit Triphenylarsindichlorid entstand ebenfalls nur Triphenylarsenoxid.

#### STIBINOSILOXANE

##### 1. *Pentamethylstibinosiloxan*

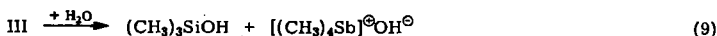
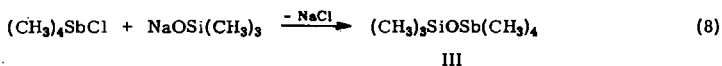
Die Verbindung II ist analog wie I aus äquivalenten Mengen Dimethylbromstibin und Natriumtrimethylsilanolat erhältlich:



II, eine farblose, übelriechende Flüssigkeit, entspricht in seinen Eigenschaften ganz der Verbindung I, ist jedoch noch oxydationsempfindlicher als jenes und verpufft in Gegenwart von Sauerstoff schon bei ca. 40°. Die Normaldruckdestillation unter Stickstoff ist bereits mit merklicher Zersetzung verbunden. Auch die Thionylchloridreaktion verlief weit heftiger und führte in weniger übersichtlicher Weise zu Nebenprodukten. IR-Spektrum und Analyse beweisen jedoch die erwartete Formel II (Tab. 1 und 3).

##### 2. *Heptamethylstibinosiloxan*

Zur Darstellung von III wurde Tetramethylstiboniumchlorid mit Natriumtrimethylsilanolat in inerten organischen Lösungsmitteln umgesetzt. Bei Raumtemperatur erfolgte unter Abscheidung von Natriumchlorid rasch Reaktion (Gl. (8)) und aus dem Reaktionsgemisch ließ sich reines III in guter Ausbeute isolieren. Die farblose, fast geruchlose Flüssigkeit ( $d_4^{20}$  1.238) erstarrt bei tiefer Temperatur zu schönen Kristallen und ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich. III reagiert erst weit über 100° mit Sauerstoff, ist jedoch stark hygroskopisch und wird rasch zu Trimethylsilanol und Tetramethylstiboniumhydroxid hydrolysiert (Gl. (9)).



Die acidimetrische Titration der gebildeten Base ermöglicht eine einfache analytische Bestimmung der Verbindung.

III erweist sich in seinen Reaktionen als typisches „Pseudoalkalisilanolat“ und ermöglicht die Synthese neuartiger ionischer Heterosiloxanverbindungen<sup>19, 20</sup>. Wie aus den Eigenschaften und dem IR-Spektrum hervorgeht, ist III homöopolar aufgebaut, so daß für das Antimonatom die Koordinationszahl fünf und sp<sup>3</sup>d-Hybridisation angenommen werden müssen.

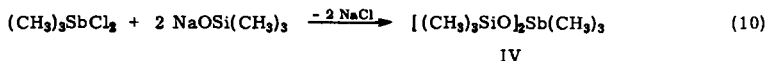
##### 3. *Nonamethylstibinodisiloxan*

Durch Umsetzung von Trimethylstibindichlorid mit zwei Äquivalenten Natriumtrimethylsilanolat ist IV als kristalline, farblose Substanz leicht darstellbar:

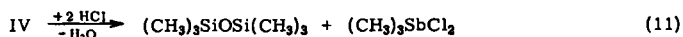
<sup>19)</sup> H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **75**, 137 [1963].

<sup>20)</sup> Über diese und andere Reaktionen von III, wie etwa mit CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl etc. wird an anderer Stelle berichtet<sup>13, 18, 21</sup>.

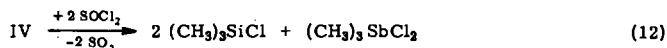
<sup>21)</sup> H. SCHMIDBAUR und H. S. ARNOLD, unveröffentlicht.



IV ist thermisch und chemisch überraschend stabil, bei Normaldruck unzerstört destillierbar, nicht oxydationsempfindlich und wird von Wasser und Alkoholen nur langsam solvolysiert. In Gegenwart von Salzsäure entsteht dabei Hexamethyldisiloxan und Trimethylstibindichlorid:



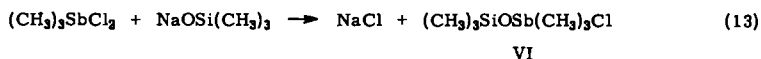
Die Thionylchloridreaktion verläuft quantitativ nach



Die zum Vergleich dargestellte analoge Kohlenstoffverbindung  $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$  (V) ist thermisch weit weniger stabil und zersetzt sich rasch bei der Normaldruckdestillation.

#### 4. Trimethylchlorstibino-trimethylsiloxan

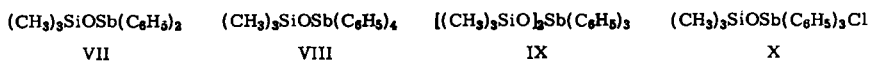
VI entsteht aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$  und  $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$  im Molverhältnis 1:1 nach



Die unerwartet hohe Stabilität von IV und VI dürfte in der symmetrischen Anordnung der Liganden um das Zentralatom zu suchen sein, wobei (analog zur Struktur von  $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ ) in IV die Methylgruppen die Ecken der Grundfläche, die Siloxygruppen die Spitzen der trigonalen Bipyramide besetzen ( $\text{sp}^3\text{d}$ -Konfiguration).

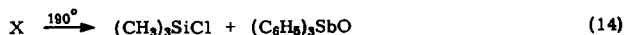
#### 5. Phenylstibino-methylsiloxane

Auf die bei den Methylstibinderivaten beschriebene Weise ließen sich auch analoge Phenylverbindungen darstellen.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{SbBr}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$  setzen sich mit  $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$  zu den Verbindungen VII, VIII, IX und X um.



VII–X sind sowohl thermisch als auch chemisch merklich stabiler als die entsprechenden Methylverbindungen, gleichen in ihren sonstigen Eigenschaften jedoch ganz den Heterosiloxanen II–IV und VI.

Bei der Destillation wird X in Trimethylchlorsilan und Triphenylstibinoxid gespalten:



Diese Spaltungsreaktion verläuft bei den analogen Arsenderivaten bereits unterhalb Raumtemperatur. (IX ist bis über  $280^\circ$  stabil.)

## INFRAROTSPEKTREN

In Tab. 1 sind die einzelnen Banden der IR-Spektren der Verbindungen I–IV aufgeführt und zugeordnet. Die nur geringen Unterschiede in den IR-Spektren von I und II kennzeichnen die übereinstimmende Struktur der beiden Verbindungen. Die auffallend geringe Wellenlängendifferenz der Si–O–X-Bande (X = As, Sb) läßt eine Kompensation des Masseneffekts (As → Sb) durch die Auswirkung der Änderungen von Bindungslängen bzw. -winkel und der Kraftkonstante vermuten<sup>22)</sup>.

Tab. 1. IR-Spektren der Verbindungen I–IV

(Alle Werte in 1/cm, aufgenommen mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer mit üblichen Fehlergrenzen. Die Substanzen wurden flüssig zwischen NaCl-Platten vermessen.)

I	II	III	IV	Zuordnung
2976 st	2968 st	2959 st	2957 st	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2923 m	2906 m	2898 m	2906 m	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
1449 schw	1428 schw	1438 schw	1440 schw	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (Si, As)
1428 schw	1402 schw	1408 schw	1405 schw	
1408 schw				
1251 sst	1257 sst	1293 schw	1297 schw	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (Si)
1255 st	1250 sst	1256 st	1250 sst	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (Si, As, Sb)
		1243 sst	1259 schw	
		1231 schw	1226 schw	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (Sb)
		1216 schw		
934 sst	941 sst	978 sst	969 sst	$\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}-\text{As, Sb}$
	905 Schw			
888 sst	838 sst	829 sst	830 sst	$\rho\text{CH}_3$ (As, Sb)
813 st				
840 sst	838 sst	829 sst	830 sst	$\rho_{\text{as}}\text{CH}_3\text{Si}$
752 st	752 st	745 st	747 st	$\rho_{\text{s}}\text{CH}_3\text{Si}$
680 st	680 m	671 m	675 m	$\nu_{\text{as}}\text{C}_3\text{Si}$
		694 m (?)		

Die Daten lassen ferner für den Übergang von II nach III und IV (bei guter Konstanz der Werte für die Valenz- und Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen am Silicium) typische Veränderungen der Wellenlängen für  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Sb})$  und  $\rho\text{CH}_3\text{Si}$  erkennen. Diese Verschiebungen sind durch eine Verstärkung der Si–O-Bindung und eine damit verbundene Umhybridisierung des  $\text{OSiC}_3$ -Tetraeders beim Übergang von  $\text{Sb}^{\text{III}}$  zu  $\text{Sb}^{\text{V}}$  erklärbar, was formal durch die Formeln a und b symbolisiert werden kann:



Bei den entsprechenden Phenylstibinderivaten ist die  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Sb})$ -Bande wegen des negativen Feldeffekts der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Reste wieder stark nach größeren Wellenlängen verschoben (VII 926, VIII 943, IX 940, X 943/cm). Auf eine weitere Diskussion der durch die Phenylreste sehr bandenreichen Spektren der Verbindungen VII–X wird hier verzichtet.

<sup>22)</sup> Demgegenüber waren bei den IR-Spektren der Hexamethylheterosiloxane mit Si, Ge, Sn und Pb systematische Verschiebungen dieser Bande mit zunehmender Masse festzustellen<sup>4c)</sup>.

Die in Tab. 1 aufgeführten Daten geben erwartungsgemäß keinen Hinweis auf das Vorhandensein von As=O- oder Sb=O-Gruppen und bestätigen somit die Formulierung der Verbindungen I–IV und VI mit Si–O–As(Sb)-Brücken.

### <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN

Von den Antimon(V)-siloxanen III und IV wurden zur Klärung der Bindungsverhältnisse die Protonenresonanzspektren unter hoher Auflösung aufgenommen und die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  sowie die Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  und  $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$  gemessen.

Beide Verbindungen weisen im Spektrum je zwei scharfe Resonanzsignale auf, deren Flächen sich in Übereinstimmung mit der Theorie wie 4 : 3 (III) bzw. wie 1 : 2 (IV) verhalten. Dadurch ist eine sichere Zuordnung gegeben. Sämtliche Signale sind von schwachen, symmetrisch angeordneten „<sup>13</sup>C-Satelliten“ begleitet, und die Signale der Methylsilylprotonen weisen zusätzlich die (erst unter hoher Auflösung meßbaren) Seitenlinien der <sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-Spin-Spin-Kopplung auf<sup>23)</sup> (Tab. 2).

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen III und IV<sup>24)</sup>

	$\delta_1$	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$	$J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$	$\delta_2$	(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> Sb $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$
III	+10.0	6.55	116.5	-61.0	131.0
IV	+ 7.2	6.60	117.0	-89.0	135

Die Signale der Methylgruppen am Antimon sind bei III und IV stark nach niedrigeren Feldstärken verschoben und kennzeichnen die kräftige Positivierung des Zentralatoms Sb, die natürlich mit der Zahl der negativen Liganden von III nach IV hin zunimmt. Gleichzeitig besitzt die <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstante einen höheren Wert in der Größenordnung der *J*-Werte analoger Zinn- und Bleiderivate<sup>4a, b)</sup>.

Dagegen sind die Signale der Methylsilylprotonen gegenüber denen des Tetramethylsilans, Trimethylsilanol oder Hexamethyldisiloxans stark nach höheren Feldstärken verschoben und weisen, in Bezug auf diese wichtigsten Vergleichssubstanzen, stark erniedrigte  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ - und  $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstanten auf<sup>4a, 23, 25)</sup>. Aus diesen Daten ist auf eine infolge der hohen Polarität der Sb–O-Bindung beträchtlich verminderte Polarität der Si–O-Bindung (erhöhte  $\pi$ -Bindungsanteile) mit stark erhöhter Elektronendichte am Silicium zu schließen. Diese Veränderungen äußern sich zwangsläufig in einer entsprechenden Umhybridisierung des Siliciumatoms im Sinne von  $sp^3 \rightarrow sp^3d$ . Das Ausmaß dieser Elektronenverteilung in Richtung auf einen erhöhten Silanolat-Charakter von III (und, weniger, auch von IV) nähert sich bereits dem in reinen Alkalisilanolaten<sup>25)</sup> (Formel b) und macht damit das chemische Verhalten dieser Verbindungen als „Pseudoalkalisilanolate“ gut verständlich.

<sup>23)</sup> H. SCHMIDBAUR, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 [1963].

<sup>24)</sup> Varian A 60, 60 MHz. Alle Werte in Hz. Konzentrationen von  $5 \pm 1$  Gew.-% in CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel, Tetramethylsilan als innerer Standard vergleichbarer Konzentration. Negative  $\delta$ -Werte bezeichnen Signale bei niedrigeren Feldstärken, bez. auf TMS. Fehlergrenze  $\pm 0.5$  Hz für  $\delta$  und  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ ,  $\pm 0.05$  Hz für  $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ .

<sup>25)</sup> H. SCHMIDBAUR, J. A. PEREZ-GARCIA und H. S. ARNOLD, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. M. SCHMIDT, sind wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Ausgangsmaterialien:* Natriumtrimethylsilanolat wurde aus Trimethylchlorsilan über Hexamethyldisiloxan, Trimethylfluorsilan und Trimethylsilanol hergestellt und durch Vakuumsublimation gereinigt<sup>26)</sup>. Die *Organoarsen-* und *Organoantimonhalogenide* wurden mit Ausnahme von  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  nach bekannten Verfahren<sup>27)</sup> erhalten und vor der Verwendung getrocknet und durch Halogengehaltsbestimmung kontrolliert. Sämtliche Lösungsmittel waren durch Destillation gereinigt und über Natrium bzw.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Thionylchlorid wurde jeweils frisch destilliert.

*Dimethylchlorarsin:* 24.5 g durch Destillation von groben Verunreinigungen befreite „CADETSCHE Flüssigkeit“<sup>17)</sup> ( $\sim 0.11$  Mol, bez. auf ein Gemisch von Kakodyloxid und Kakodyl) werden in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler in Schutzgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) unter Rühren allmählich mit 15.0 g (0.13 Mol) *Thionylchlorid* versetzt. Die unter stürmischer  $\text{SO}_2$ -Entwicklung verlaufende Reaktion wird durch Kühlen mit Eiswasser kontrolliert. Nach Zugabe des Thionylchlorids wird der Tropftrichter gegen ein Gaseinleitungsrohr vertauscht und noch enthaltenes  $\text{SO}_2$  durch Einleiten von Stickstoff und kurzes Erhitzen ausgetrieben. Das Reaktionsgemisch wird bei Normaldruck unter  $\text{N}_2$  fraktioniert. 25.8 g (85% d. Th.) *Dimethylchlorarsin* vom Sdp.<sub>725</sub> 106–107°.

*Darstellung der Heterosiloxane:* Die Verbindungen I–X sind nach folgender Vorschrift auf einfache Weise erhältlich. Spezielle Mengenangaben, Reaktionsmedium, -temperatur und -dauer, sowie Ausbeuten und Analysen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tab. 3. Analysendaten und physikalische Konstanten der Verbindungen I–X

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	Sdp. (°C/Torr)	Schmp. (°C)	Analysen (%)	
					C	H
I	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{AsOSi}$	194.2	116/725 56.5/90	< –70	Ber. 30.92	7.78
II	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OSbSi}$	241.0	144/720 48/24	–	Ber. 24.92	6.28
III	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{OSbSi}$	271.1	164–165/725 59.5–61/9	–32	Ber. 31.01	7.80
IV	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{O}_2\text{SbSi}_2$	345.3	210/725 112/30 89/10.5 46/1	21	Ber. 31.30	7.88
V	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Sb}$	313.1	52.5/1	22	Ber. 42.19	8.69
VI	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ClOSbSi}$	291.5	–	59	Gef. 40.70	8.02
VII	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{OSbSi}$	365.2	70/1	–	Ber. 24.72	6.22
VIII	$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{OSbSi}$	519.4	–	76–78	Gef. 23.20	6.60
IX	$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{SbSi}_2$	531.5	161/1	89	Ber. 49.33	5.24
X	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClOSbSi}$	477.7	180/1 (Zers.)	–	Gef. 50.07	5.44
				(Zers.-P. > 280)	Ber. 62.44	5.62
					Gef. 60.96	5.34
					Ber. 54.23	6.26
					Gef. 54.28	6.21
					Ber. 52.80	5.06
					Gef. 53.53	5.54

<sup>26)</sup> L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. 68, 2282 [1946].

<sup>27)</sup> Vgl. Standardwerke über Metallorganische Verbindungen.



Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von Arsino- bzw. Stibinosiloxanen

As-, Sb-Komponente	Lösungsmittel <sup>a)</sup>		NaSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> g (mMol)	Reaktions- zeit (Std.n.)	-temp. (°C)	Ausb. g (% d. Th.)	Produkt
	ccm	ccm					
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsCl	35	25	5.20 (46.50)	3	25	7.60 (84)	I
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SbBr	20	25	1.50 (13.40)	3	25	2.55 (79)	II
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SbCl	10	5	0.60 (5.35)	3	25	1.25 (88)	III
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SbCl <sub>2</sub>	30	20	4.72 (42.00)	2	35	5.10 (70)	IV
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SbCl <sub>2</sub>	50	30	5.20 <sup>d)</sup> (54.00)	5	35	6.42 (76)	V
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SbCl <sub>2</sub>	25	10	1.64 (14.60)	2	25	3.87 (91)	VI
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SbCl	20 <sup>b)</sup>	10 <sup>b)</sup>	0.36 (3.20)	3	80	0.58 (49)	VII
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> SbBr	30 <sup>b)</sup>	20	1.12 (10.00)	2	25	4.12 (81)	VIII
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SbCl <sub>2</sub>	30 <sup>b)</sup>	20 <sup>b)</sup>	1.06 (9.50)	1	80	2.42 (56)	IX
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SbCl <sub>2</sub>	30 <sup>b)</sup>	20 <sup>b)</sup>	1.60 (14.30)	1	25	1.83 (27)	X
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> AsCl	30 <sup>e)</sup>	20 <sup>e)</sup>	1.35 (12.00)	3	40—80	—	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> AsCl	30 <sup>b)</sup>	10 <sup>b)</sup>	1.10 (9.80)	18	80	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsCl <sub>2</sub>	20 <sup>b)</sup>	20 <sup>b)</sup>	1.60 (14.30)	5	80	0.105 (10)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO <sup>e)</sup>
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> AsCl <sub>2</sub>	30 <sup>b)</sup>	10 <sup>b)</sup>	2.40 (21.40)	3	10	2.95 (86)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> AsO <sup>e)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsCl <sub>2</sub>	20 <sup>b)</sup>	10 <sup>b)</sup>	1.10 (10.00)	5	25	0.116 (8)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO <sup>f)</sup>
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> AsCl <sub>2</sub>	25 <sup>b)</sup>	25 <sup>b)</sup>	1.48 (13.30)	1	10	3.19 (74)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> AsO <sup>f)</sup>

a) Diäthyläther, wenn nicht anders vermerkt. b) Benzol. c) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF. d) NaOCC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. e) Nebenprodukt Hexamethyldisiloxan, Ausb. wegen Schwierigkeiten bei der Trennung vom Lösungsmittel nicht bestimmbar. f) Nebenprodukt Trimethylchlorasilan, ohne Ausbeutebestimmung.

In einem Zweihalsschliffkolben mit Tropftrichter, Rührmagnet, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler (mit Trockenrohr) wird eine bestimmte Menge eines *Organoarsen(antimon)-halogenids* in einem Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert und langsam unter Rühren mit einer Lösung der äquivalenten Menge *Natriumtrimethylsilanolat* versetzt. Es bildet sich meist rasch ein farbloser Niederschlag von Natriumhalogenid, dessen Menge im Laufe der angegebenen Reaktionszeit zunimmt. Gegebenenfalls wird erwärmt (Tab. 4). Sowohl die Einfülloperationen wie auch die Umsetzungen werden in allen Fällen in trockener Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird nach dem Vertauschen des Kühlers gegen eine Umkehrfritte unter Stickstoffdruck filtriert, der Niederschlag 1 mal mit wenig Lösungsmittel nachgewaschen, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert. Im Falle der Darstellung von Triorganoarsinoxiden wird das Filtrat bis zur Kristallisation eingengt, die ausgeschiedene Substanz abfiltriert, i. Vak. getrocknet und durch den Schmp. identifiziert. Gegebenenfalls wird wiederholt aus Benzol umkristallisiert. [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AsO Schmp. 188° (Lit.<sup>27</sup>): 187°); (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>AsO Schmp. 195° (Lit.<sup>27</sup>): 195.5°).]

*Thionylchloridabbau von I, II und IV:* In einem Mikrokolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler wird eine abgewogene Menge Substanz unter Stickstoff mit flüssiger Luft eingefroren und anteilweise mit der berechneten Menge Thionylchlorid versetzt (Tab. 5). Durch wiederholtes Auftauen und Einfrieren wird die Reaktion unter Kontrolle gehalten. Über den Kühler ableitbares SO<sub>2</sub> wird nach Beendigung der Umsetzung durch Erwärmen und Einleiten von Stickstoff völlig ausgetrieben, in einer Vorlage absorbiert und oxidimetrisch titriert. In schwachem Vak. läßt sich das im Kolben enthaltene *Trimethylchlorsilan* in eine Wägefalle abziehen und ausfrieren. Der Rückstand des Reaktionsprodukts wird unter vermindertem Druck destilliert (*I, II*) bzw. umkristallisiert (*IV*). Die Produkte wurden gewogen und IR-spektroskopisch identifiziert und auf Reinheit geprüft. Ansätze und Ausbeuten zeigt Tab. 5.

Tab. 5. Thionylchloridabbau der Verbindungen I, II und IV

Verbindung	Ansätze				Produkte					
	(g)	(mMol)	Thionylchlorid (g)	Thionylchlorid (mMol)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl (g)	Arsin(Stibin)chlorid (%d.Th.)	(g)	Arsin(Stibin)chlorid (%d.Th.)	SO <sub>2</sub> (mMol)	SO <sub>2</sub> (%d.Th.)
I	0.842	4.34	0.516	4.34	0.451 <sup>a)</sup>	96	0.547	89 <sup>b)</sup>	4.02	92
II	0.372	1.54	0.184	1.55	0.131 <sup>a)</sup>	77	0.199	69 <sup>c)</sup>	1.27	82
IV	0.505	1.46	0.350	2.92	0.312 <sup>a)</sup>	98	0.333	95 <sup>d)</sup>	2.60	89

a) Rohausbeute. b) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl, Sdp. 106°. c) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SbCl, Sdp.<sub>10</sub> 56°. d) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SbCl<sub>2</sub>, Schmp. 225°.

*Hydrolyse von III:* Nach Einwägen einer bestimmten Menge Substanz in 100 ccm Wasser wird die entstehende stark alkalische Lösung, die durch gebildetes *Trimethylsilanol* getrübt ist, bis zur Klärung auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend mit 0.1 n HCl gegen Methylrot titriert. Äquiv.-Gew. gef. 272.3, 273.8; ber. 271.1.

*Warnung:* Da die physiologische Wirkung der beschriebenen Substanzen nicht bekannt ist, muß vor einer sorglosen Handhabung gewarnt werden. Alle Verbindungen erschienen uns aus beiläufigen Beobachtungen als sehr toxisch. Diphenylchlorarsin („Blaukreuz“, „Clark I“) wurde aus diesen Gründen nicht in die Untersuchungen mit einbezogen.