

HUBERT SCHMIDBAUR

**Tris-trimethylsiloxy-eisen
und Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-ferrate¹⁾**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 19. Oktober 1963)

Durch Umsetzung von Alkalitrimethylsilanolat mit wasserfreiem Eisen(III)-chlorid wurde paramagnetisches, dimeres, gelbgrünes Tris-trimethylsiloxy-eisen erstmals erhalten. Analog den entsprechenden Aluminium- und Galliumderivaten wird für die Verbindung ein viergliedriges zentrales Metall-Sauerstoff-Ringsystem angenommen. Die Addition von Alkalitrimethylsilanolaten an Tris-trimethylsiloxy-eisen führt quantitativ zu ionischen Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-ferraten.

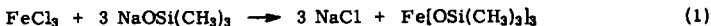
Während über die verschiedenen Typen von Heterosiloxanverbindungen, in denen Hauptgruppenelemente als Heteroatome fungieren, eingehende Untersuchungen vorliegen²⁻⁵⁾, ist über Siloxanderivate der Übergangselemente weit weniger bekannt geworden^{2,3,6,7)} und speziell über entsprechende Abkömmlinge der Elemente der achten Gruppe sind praktisch keine Literaturangaben vorhanden^{8,9)}. Die bekannte Tatsache, daß vor allem den wasserfreien Eisen(III)-halogeniden bei vielen Spaltungs- und Äquilibrierungsreaktionen der Siloxanchemie katalytische Aktivität zukommt¹⁰⁻¹²⁾, die sicher auf die intermediäre Bildung von instabilen Ferrosiloxankörpern mit Si—O—Fe-Struktureinheiten zurückzuführen ist, ließ aber vermuten, daß dieser Verbindungstyp auch auf anderem Wege synthetisierbar und stabilisierbar sein sollte. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und die typischen Eigenschaften der einfachsten Ferrosiloxanverbindung, des Tris-trimethylsiloxy-eisens, und einige seiner Derivate, deren ionisches Heterosiloxangerüst den Struktureinheiten anorganischer eisenhaltiger Silikate entspricht.

- 1) Vorläufige Mitteil.: H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3600 [1962].
- 2) F. G. A. STONE und W. A. G. GRAHAM, „Inorganic Polymers“, 1. Aufl., Acad. Press, New York 1962.
- 3) M. F. LAPPERT und G. J. LEIGH, „Developments in Inorganic Polymer Chemistry“, 1. Aufl., Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1962.
- 4) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2963 [1961]; **84**, 1069 [1962]; *Angew. Chem.* **73**, 655 [1961]; **74**, 589 [1962]; *Chem. Ber.* **94**, 1138, 1349, 2137 [1961].
- 5) H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **96**, 2696 [1963]; *Chem. Ber.* **97**, 255, 449, 459 [1964]; *J. Organometal. Chem.* **1**, 28 [1963] und im Druck; *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- 6) M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **92**, 2667 [1959]; *Angew. Chem.* **70**, 704 [1958], **71**, 220 [1959].
- 7) Habilitationsschrift M. G. WORONKOW, Leningrad 1961.
- 8) C. SCHNEIDER und G. BERG, *Makromolekulare Chem.* **54**, 171 [1962].
- 9) Belg. Pat. (Okt. 1959) Nr. 583 614 (Cobalt information Center); *C. A.* **54**, 14777 [1960].
- 10) M. G. WORONKOW, „Heterolytische Spaltungsreaktionen an Siloxanen“, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.*, Konferenzveröffentlichung Ausgabe 6, Leningrad 1961.
- 11) M. G. WORONKOW und L. M. CHUDESOWA, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.* **1957**, 1415, *C. A.* **52**, 7132 [1958].
- 12) J. R. ELLIOT und E. M. BOLDEBUCK, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1853 [1952].

TRIS-TRIMETHYLSILOXY-EISEN

Darstellung

Bei der Einwirkung einer Ätherlösung von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid auf Lösungen von drei Äquivalenten eines Alkalitrimethylsilanolats scheidet sich bereits bei Raumtemperatur spontan Alkalichlorid ab und aus der überstehenden Lösung ist ein tiefbraunes, wachstiges Produkt erhältlich, aus dem durch Sublimation im Vakuum reines Tris-trimethylsiloxy-eisen isolierbar ist, z. B.:



Die Ausbeuten dieser Reaktion, die unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit durchzuführen ist, sind stark von den Versuchsbedingungen abhängig, weil schon hier die intermediäre Bildung ionischer Ferrosilicate (s. unten) eine wichtige Rolle spielt und zu einer vorübergehenden Stabilisierung des Produkts führt (Gl. (3)). Die Reinausbeuten lagen bisher bei etwa 45% d. Th. Der Rest des eingesetzten FeCl_3 wird vermutlich beim spontanen Zerfall der Zwischenprodukte zu Fe_2O_3 , $(\text{FeOCl})_x$ oder polymerem $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOFeO}]_x$ verbraucht. Die von uns zur Prüfung dieser Annahme versuchte Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOFeCl}_2$, des mutmaßlichen ersten Zwischenprodukts der Reaktion nach Gl. (1), aus FeCl_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ lieferte tatsächlich nur die oben erwähnten Zerfallsprodukte.

Physikalische Eigenschaften

Tris-trimethylsiloxy-eisen bildet in dünner Schicht hellgelbe, in dicker Schicht gelbgrüne, wachstige Kristalle, deren Gestalt ganz derjenigen der analogen Derivate des Aluminiums und Galliums entspricht¹³⁾. Das unscharfe Schmelzen der sublimierbaren Verbindung ist von Zersetzung unter Braunfärbung und Gasentwicklung begleitet. Die Substanz ist in allen üblichen protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln, wie CCl_4 , CS_2 , C_6H_6 , Cyclohexan, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Petroläther etc. ausgezeichnet löslich. Kryoskopische Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol ergaben das doppelte Mol.-Gew. Protonenresonanzspektroskopische Untersuchungen an CCl_4 -Lösungen der Verbindung beweisen durch die gefundene enorme Verschiebung und Verbreiterung der Signale (Tetramethylsilan als Standard) den hohen Paramagnetismus von Tris-trimethylsiloxy-eisen. Die Aufnahme eines detaillierten NMR-Spektrums war deshalb nicht möglich. Die Nujollösung der Verbindung zeigt im IR-Spektrum die in Tab. 1 aufgeführten Banden, deren Lage und Intensität wiederum gut denen der Aluminium- und Galliumanalogen entsprechen. Die Schwingungen der Si—O—Fe-Brücke sind gegenüber denen der

Tab. 1. IR-Spektrum von Tris-trimethylsiloxy-eisen (in Nujol)

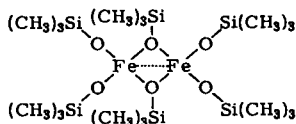
Bande	Zuordnung	Bande	Zuordnung
1262 st	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3(\text{Si})$	847 sst	$\rho \text{CH}_3\text{Si}$
1248 sst	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3(\text{Si})$	749 m	$\rho \text{CH}_3\text{Si}$
1000 st	$\nu_{\text{as}} \text{SiOFe}$	719 schw	$\rho \text{CH}_3\text{Si}$
947 sst	νSiOFe_2	680 schw	$\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$
812 schw	νSiOFe_2		
758 schw	?		

¹³⁾ H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 96, 2696 [1963].

Si—O—Al(Ga)-Brücke charakteristisch verschoben und zeigen hierin die zu erwartende Abhängigkeit vom Heteroatom. Eine weitere Auswertung dieses bisher nur im Bereich von 7.5—15 μ vermessenen Spektrums erscheint noch nicht angebracht.

Konstitution

Auf Grund der angeführten Ergebnisse und der daraus ableitbaren direkten Analogieschlüsse auf die entsprechenden Derivate des Aluminiums und Galliums schlagen wir für Tris-trimethylsiloxy-eisen eine dimere Struktur mit einem zentralen viergliedrigen Ringsystem, bestehend aus zwei dreibindigen Sauerstoff- und zwei vierbindigen Eisenatomen, vor. Diesen Brückensauerstoffatomen dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit wieder¹³⁻¹⁷⁾ ebene sp^2 -Hybridisierung, den Eisenatomen spd^2 -Konfiguration zukommen:



Die Bildung eines solchen viergliedrigen Ringes wird dabei vermutlich einerseits durch die Ausbildung von π -Bindungsanteilen unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome in das Ringsystem und andererseits durch den sehr kleinen transannularen Abstand der Eisenatome, der bereits eine Wechselwirkung dieser Atome ermöglichen könnte, etwas begünstigt¹⁴⁾.

Insgesamt ist diese Struktur für die Moleküle, chemisch gesehen, jedoch nur eine Notlösung. Die Verbindung erweist sich in ihrem Reaktionsverhalten erwartungsgemäß als sehr empfindlich gegenüber allen heterolytischen Angriffen, wie etwa Hydrolyse, Alkoholyse etc., und zeigt darüber hinaus eine hohe Additionsbereitschaft gegenüber nucleophilen Reagenzien, vor allem Alkalisilanolaten oder -alkoholaten. Die zuletzt genannten Additionsreaktionen verlaufen spontan und exotherm unter Spaltung des Vierrings und Aufhebung der energetisch ungünstigen Struktur mit dreibindigen (Oxonium-)Sauerstoffatomen und führen, im Falle der Alkalitrimethylsilanolate, zur Bildung neuartiger ionischer Ferrosiliconate, in denen nur noch stabile Fe—O—Si-Brücken mit zweibindigen Sauerstoffatomen enthalten sind.

ALKALI-TETRAKIS-TRIMETHYLSILOXY-FERRATE

Darstellung

Aus den klaren gelbbraunen Lösungen von Tris-trimethylsiloxy-eisen in organischen Lösungsmitteln fallen auf Zusatz von Lösungen eines Alkalitrimethylsilanolats bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion blaßgelbe Niederschläge aus. Beim Einsetzen der nach Gl. (2) äquivalenten Mengen verläuft die Reaktion vollständig, und den Produkten kommt analytisch die Zusammensetzung von Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-ferraten zu, z. B.:



¹⁴⁾ H. SCHMIDBAUR, J. Organometal. Chem. 1, 28 [1963].

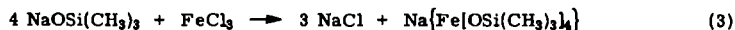
¹⁵⁾ P. J. WHEATLEY, J. chem. Soc. [London] 1963, 2562.

¹⁶⁾ H. SCHMIDBAUR, H. HUSSEK und F. SCHINDLER, Chem. Ber. 97, 255 [1964].

¹⁷⁾ P. J. WHEATLEY, J. chem. Soc. [London] 1963, 3200.

Im Falle der Lithiumderivate bleiben die Produkte teilweise in Lösung (Benzol, Cyclohexan, Diäthyläther) und können daraus durch Einengen im Vakuum gewonnen werden.

Die einzelnen Verbindungen sind auch durch Umsetzung von FeCl_3 mit je vier Moll. eines Silanolats herstellbar, z. B.:



Aus dem entstehenden Gemisch von Alkalichlorid und Alkaliferrosiliconat läßt sich letzteres teilweise durch Extraktion mit Diäthyläther rein isolieren.

Eigenschaften und Konstitution

Die erhaltenen Substanzen sind gelblich, feinkristallin und (mit Ausnahme der Lithiumverbindung) in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Sie sind bis gegen 200° nicht schmelz- und sublimierbar und zersetzen sich dann langsam unter Braunfärbung ($\text{Fe}_2\text{O}_3!$). Im IR-Spektrum zeigen die Verbindungen neue, charakteristische Banden, die sich gänzlich von denen der Ausgangsmaterialien unterscheiden (Tab. 2). Die besonders typischen Si—O—Fe-Valenzschwingungen weisen die gleiche Abhängigkeit vom Alkalimetall auf, wie sie schon bei den entsprechenden Derivaten des Aluminiums und Galliums gefunden wurde¹⁶⁾.

Die beschriebenen Eigenschaften bestätigen den zu erwartenden salzartigen Bau der Verbindungen aus Alkalimetall-Kationen und Tetrakis-trimethylsiloxy-ferrate-Anionen. Für diese Anionen ist zwar primär eine vollsymmetrische, tetraedrische Anordnung der Siloxygruppen um das Eisenatom anzunehmen, wie sie inzwischen auch durch kristallographische Untersuchungen an den eng verwandten Tetramethylstiboniumsalzen nachgewiesen wurde¹⁶⁻¹⁸⁾. Die enthaltenen Alkalimetalle sind jedoch mit abnehmendem Atomradius zunehmend stärker an die Sauerstoffatome der Anionen koordinativ gebunden und verursachen dadurch eine gewisse Verzerrung der Struktur und eine graduelle Veränderung der Bindungsverhältnisse der Si—O—Fe-Brücken, wie sie im IR-Spektrum zum Ausdruck kommt.

Tab. 2. IR-Spektren (cm^{-1}) der Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-ferrate (Nujol-Suspension)

$\text{Li}\{\text{Fe}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4\}$	$\text{Na}\{\text{Fe}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4\}$	$\text{K}\{\text{Fe}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4\}$	Zuordnung
1243 sst	1246 sst	1257 Sch 1248 sst	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3\text{Si}$
1010 schw			} $\nu_{\text{as}} \text{SiOFe}$
925 Sch	1010 Sch		
893 sst	905 sst	917 sst	} $\rho_1 \text{CH}_3\text{Si}$
840 sst	834 sst	835 sst	
800 Sch	787 Sch	787 schw	} $\rho_2 \text{CH}_3\text{Si}$
751 st	751 st	749 st	
722 Sch	722 Sch	722 Sch	} $\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$
680 sschw	679 schw	677 schw	

18) H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **75**, 137 [1963].

Die für Eisenoxidverbindungen auffallend helle Farbe der Substanzen (in ganz reinem Zustand, d. h. unter sorgfältigstem Ausschluß von Hydrolysenvorgängen, die sofort zur Verfärbung nach Braun führen, sind sie praktisch farblos) ist besonders bemerkenswert und kennzeichnet das offenbar durch die d_{π} - p_{π} -Wechselwirkung von Silicium und Sauerstoff charakteristisch veränderte Ligandenfeld der Sauerstoffatome um das Zentralatom. Überdies sind in der Literatur überhaupt nur wenige Beispiele für definiert vierbindige Sauerstoffkomplexe des dreiwertigen Eisens bekannt.

Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT bin ich für die großzügige Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Fräulein S. WALDMANN danke ich für die tatkräftige Mitarbeit bei den Experimenten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Ausgangsmaterialien und Versuchsbedingungen:* Sämtliche verwendeten Lösungsmittel und Geräte wurden vorher nach den üblichen Methoden sorgfältig getrocknet. Alle Apparaturen waren mit Trockenrohren verschlossen und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Alkalitrimethylsilanolate sind nach beschriebenen Verfahren zugänglich¹⁹⁻²¹, wasserfreies $FeCl_3$ ist käuflich.

2. *Tris-trimethylsiloxy-eisen:* In einem Zweihalschliffkolben mit Rührmagnet, Tropftrichter und Trockenrohr werden 4.10 g (36.6 mMol) *Natriumtrimethylsilanolat* in 20 ccm Diäthyläther gelöst und im Eisbad auf 0° gekühlt. Unter intensivem Rühren werden langsam 1.93 g (11.9 mMol) $FeCl_3$ in 20 ccm Diäthyläther zugegeben. Es bildet sich ein fast farbloser Niederschlag, der sich später nach Braungelb verfärbt. Die Viskosität des Gemisches nimmt während der Reaktion zunächst zu, dann wieder ab. Nach 3stdg. Rühren bei 30° wird der Kolbeninhalt unter Feuchtigkeitsausschluß mit trockenem Stickstoff durch eine Umkehrfritte gedrückt, der Rückstand mit 10 ccm Äther nachgewaschen und die vereinigten Filtrate bei 25°/1 Torr eingengt. Dabei verbleibt eine braune zähe Masse, aus der durch Sublimation i. Vak. gelbgrüne Kristalle isoliert werden. Ausb. 1.56 g (40% d. Th.), Subl.-Temp. 135 bis 160°/1 Torr, Schmp. 179—181°.

$C_9H_{27}FeO_3Si_3$ (323.3) Ber. Fe 17.27 Gef. Fe 17.73 Mol.-Gew. 636.0 (kryoskop. in Benzol)

3. *Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-ferrate*

a) *Aus Tris-trimethylsiloxy-eisen:* (Allgemeine Vorschrift, spezielle Ansätze und Ausbeuten zeigt Tab. 3.) In zwei über ein Schliffkniestück verbundenen Mikrokölbchen werden jeweils stöchiometrische Mengen $\{Fe(OSi(CH_3)_3)_3\}_2$ und *Alkalitrimethylsilanolat* getrennt in Tetrachlorkohlenstoff gelöst bzw. suspendiert ($KOSi(CH_3)_3$) und durch Drehen der Apparatur vereinigt. Bei den *Natrium-* und *Kalium-*derivaten fällt sofort ein Niederschlag, der nach kurzem Erwärmen auf 75° in einer Umkehrfritte abfiltriert und i. Vak. getrocknet wird. Die *Lithium-*derivate werden durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert, mit wenig CCl_4 gewaschen und i. Vak. getrocknet.

b) *Direkte Darstellung aus $FeCl_3$:* 1.00 g (6.2 mMol) $FeCl_3$ in 15 ccm Diäthyläther werden in der oben erwähnten Versuchsanordnung mit 2.80 g (25.0 mMol) $NaOSi(CH_3)_3$ in 20 ccm Äther umgesetzt. Das farblose Reaktionsgemisch wird 30 Min. unter Rückfluß gekocht und dann wie oben abfiltriert. Aus dem Gemisch von $NaCl$ und $Na\{Fe(OSi(CH_3)_3)_4\}$ wird letzteres durch 30stdg. Extrahieren mit Äther im Soxhlet abgetrennt. Ausb. 1.43 g (53% d. Th.).

¹⁹) L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2282 [1946].

²⁰) W. S. TATLOCK und E. G. ROCHOW, J. org. Chemistry **17**, 1555 [1952].

²¹) H. SCHMIDBAUR, J. A. PEREZ-GARCIA und H. S. ARNOLD, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

4. *Analysen:* Die Substanzen werden in überschüss. 0.1 n HCl gelöst. Nach vorsichtigem Verkochen des gebildeten Trimethylsilanols wird durch Rücktitration mit 0.1 n NaOH der *Alkaligehalt* und durch oxidimetrische Titration oder durch Hydroxidfällung der *Eisengehalt* bestimmt (Tab. 4). Verbrennungsanalysen stoßen wegen des hohen Gehalts an Alkalimetall, Silicium und Eisen auf Schwierigkeiten und liefern selten brauchbare Werte. Der eindeutige IR-spektroskopische Nachweis der Trimethylsiloxyreste läßt diesen Mangel jedoch nicht beunruhigend erscheinen.

5. *Spektren:* Die IR-Spektren der Verbindungen wurden an Nujol-Suspensionen zwischen NaCl-Platten im Bereich von 7.5–15 μ mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer aufgenommen (Fehlergrenze \bullet 0.05 μ). Auch hierbei mußte völliger Ausschluß von Feuchtigkeit gewährleistet sein. NMR-Spektroskopische Vorversuche zur Prüfung des magnetischen Verhaltens der Verbindungen wurden mit einem Varian-A-60-Spektrometer durchgeführt.

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-ferraten

Fe[OSi(CH ₃) ₃] ₃		X	XOSi(CH ₃) ₃		Produkt	Ausbeute	
g	mMol		g	mMol		g	% d.Th.
0.240	1.03	Li	0.100	1.04	Li{Fe[OSi(CH ₃) ₃] ₄ }	0.290	85
0.750	2.32	Na	0.260	2.32	Na{Fe[OSi(CH ₃) ₃] ₄ }	0.904	90
0.390	1.20	K	0.150	1.17	K{Fe[OSi(CH ₃) ₃] ₄ }	0.502	93

Tab. 4. Analysen der Alkali-tetrakis-trimethylsiloxy-ferrate

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Fe	Alkalimetall
Li{Fe[OSi(CH ₃) ₃] ₄ }	LiC ₁₂ H ₃₆ FeO ₄ Si ₄ (419.6)	Ber. 13.31	1.65 (Li)
		Gef. 13.61	1.70
Na{Fe[OSi(CH ₃) ₃] ₄ }	NaC ₁₂ H ₃₆ FeO ₄ Si ₄ (435.5)	Ber. 12.82	5.28 (Na)
		Gef. 13.20	5.47
K{Fe[OSi(CH ₃) ₃] ₄ }	KC ₁₂ H ₃₆ FeO ₄ Si ₄ (451.6)	Ber. 12.37	8.66 (K)
		Gef. 12.51	8.71