

HUBERT SCHMIDBAUR

**Tetramethylstibonium-tetrakis-trimethylsiloxy-alanat,
-gallanat und -ferrat(III)¹⁾**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn
(Eingegangen am 19. Oktober 1963)

Durch Umsetzung des Pseudoalkalisilanolats Heptamethylstibinosiloxan mit Tris-trimethylsiloxy-aluminium, -gallium und -eisen entstehen spontan und quantitativ wohlkristallisierte, neuartige Tetramethylstibonium-tetrakis-trimethylsiloxy-metallate des Typs $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^{\oplus}\{\text{Al, Ga, Fe}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4\}^{\ominus}$. Physikalische und chemische Eigenschaften sowie IR- und NMR-spektroskopische Daten beweisen für diese Verbindungen eine ionische Struktur aus tetraedrischen Tetramethylstibonium-Kationen und Tetrakis-trimethylsiloxy-metallat-Anionen, die inzwischen auch durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden konnte²⁾. Die Struktur- und Bindungsverhältnisse werden an Hand der vorliegenden spektroskopischen und kristallographischen Daten diskutiert.

In vorhergehenden Arbeiten^{3,4)} haben wir über neuartige ionische Alkaliorgano-heterosiloxan-Verbindungen des Aluminiums, Galliums und Eisens vom Typ $\text{Me}^I\{\text{Me}^{III}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4\}$ ($\text{Me}^I = \text{Li, Na, K, NH}_4$; $\text{Me}^{III} = \text{Al, Ga, Fe}$) berichtet, in denen das durch organische Reste monomerisierte anorganische Grundgerüst strukturell demjenigen der Silikate entspricht. Die starke koordinative Wechselwirkung der kleinen Alkalimetall-Kationen mit den vergleichsweise viel größeren Anionen führt aber zu nicht sehr übersichtlichen Strukturverhältnissen der Verbindungen in festem und gelöstem Zustand. Diese sind überdies erwartungsgemäß auch von der Art des Alkalimetalls abhängig. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von Heterosiliconat-Verbindungen, in denen die Alkalimetall-Kationen durch die weit größeren und nicht polarisierend wirkenden Tetramethylstibonium-Kationen ersetzt sind. Die dadurch bedingten, weit günstigeren physikalischen und chemischen Eigenschaften und die ausgezeichnete Kristallisierbarkeit der Verbindungen ermöglichten detaillierte spektroskopische¹⁾ und kristallographische²⁾ Untersuchungen über die vorliegenden Struktur- und Bindungsverhältnisse. Die Synthese dieser Verbindungen, ausgehend von dem kürzlich beschriebenen Heptamethylstibinosiloxan⁵⁾, beweist gleichzeitig den schon früher postulierten Pseudoalkalisilanolat-Charakter⁶⁾ dieser interessanten Stibinosiloxanverbindung.

1) Vorläufige Mittel.: H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **75**, 137 [1963].

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

3) H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **97**, 459 [1964] und Vorträge auf dem 2. Dresdner Symposium für organische und nichtsilikatische Chemie Dresden 1963 (*Angew. Chem.* **75**, 480 [1963]) und dem XVII. IUPAC-Kongreß London 1963 (Abstracts of papers AB 4—2).

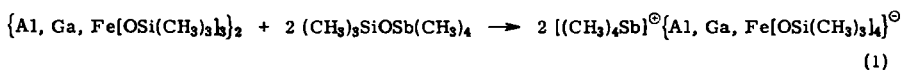
4) H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **97**, 836 [1964], vorstehend.

5) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **73**, 655 [1961].

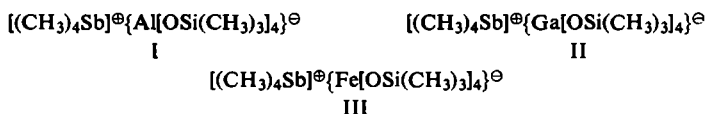
6) H. SCHMIDBAUR, H. S. ARNOLD und E. BEINHOFER, *Chem. Ber.* **97**, 449 [1964].

DARSTELLUNG

Bei der stöchiometrischen Umsetzung von Tris-trimethylsiloxy-aluminium⁷⁾, -gallium⁷⁾ oder -eisen^{3,4,8)} mit Heptamethylstibinosiloxan^{5,6)} in wasserfreiem Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff bildet sich bereits bei Raumtemperatur in exothermer und fast quantitativer Reaktion feinkristallines Tetramethylstibonium-tetrakis-trimethylsiloxy-alanat, -gallanat bzw. -ferrat:



Die Produkte kristallisieren aus Benzol/Cyclohexan sehr rein in prächtigen farblosen bzw. blaßgelblichen Nadeln. Auch die Darstellung von Einkristallen bereitet auf diesem Wege keine Schwierigkeiten. Die Analysen beweisen die formulierte Zusammensetzung der Verbindungen (Tab. 1).



Tab. 1. Analysendaten (%) der Stiboniumheterosilicate I—III

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	C	H	Sb	
I	C ₁₆ H ₄₈ AlO ₄ SbSi ₄	Ber. 565.7	33.97	8.55	21.56	4.77
		Gef. 567*)	33.77	8.44	21.75	4.88
II	C ₁₆ H ₄₈ GaO ₄ SbSi ₄	Ber. 608.4	31.59	7.97	20.06	11.46
		Gef. 540*)	31.28	7.88	20.19	10.97
III	C ₁₆ H ₄₈ FeO ₄ SbSi ₄	Ber. 594.5	32.33	8.04	20.49	9.39
		Gef. 563*)	32.88	7.95	20.61	9.10

*) Kryoskop. in Benzol.

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Kristalle der reinen Stiboniumheterosilicate zeigen scharfe Schmelzpunkte und lassen sich im Vakuum gut unzersetzt sublimieren (Tab. 2).

Tab. 2. Physikalische Daten der Stiboniumheterosilicate

Verbindung	Schmp. (°C)	Subl.-Temp. (°C/Torr)	d ₄ ²⁵
I	180.5	180/1	1.170
II	190.5	190/1	1.260
III	193	190/1	1.246

I, II und III sind in Benzol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Aceton gut, in Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther nur wenig löslich. Kryoskopischen Mol.-Gewichtsbestimmungen zufolge sind die Verbindungen in Benzol monomer und nicht oder nur wenig dissoziiert (Tab. 1). Nach den Ergebnissen von NMR-Messungen sind I und II diamagnetisch, III ist paramagnetisch.

⁷⁾ H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 96, 2696 [1963].

⁸⁾ H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, J. Amer. chem. Soc. 84, 3600 [1962].

INFRAROTSPEKTREN

I, II und III zeigen im Bereich von 7.5–15 μ charakteristische IR-Spektren, deren Bandenstruktur für alle drei Verbindungen sehr ähnlich ist und in allen wesentlichen Punkten auch mit der der analogen Alkalisalze übereinstimmt^{3,4}). Besonders typisch ist hier die deutliche Abhängigkeit der Lage der ν_{as} (Si–O–X)-Bande (X = Al, Ga, Fe) vom Zentralatom bei sonst gleichbleibender Erscheinungsform. Alle übrigen Banden sind erwartungsgemäß innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen praktisch lagekonstant ($\pm 0.05 \mu$). Die einzelnen Werte und ihre Zuordnungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

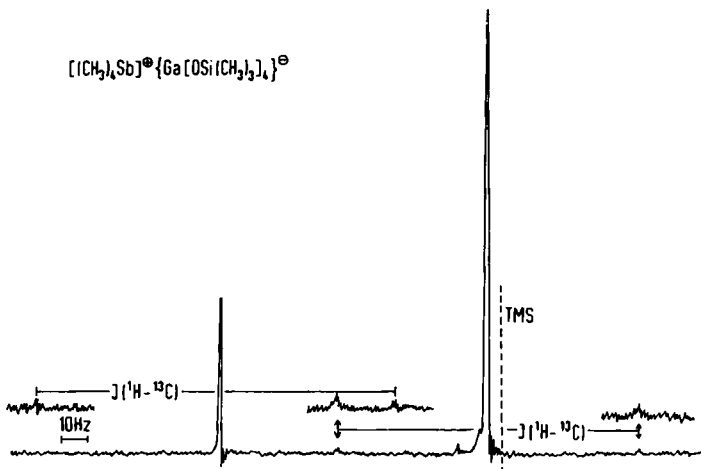
Tab. 3. Zuordnung der IR-Absorptionen der Stiboniumheterosilicate I–III

Verbindung	$\delta_{as}CH_3(Si)$ + $\delta_{as}CH_3(Sb)$	$\nu_{as}SiOX$ *)	$\rho CH_3(Si)$ + $\rho CH_3(Sb)$	$\rho CH_3(Si)$ + $\rho CH_3(Sb)$	$\nu_{as}SiC_3$
I	1240 st	1087 Sch 1020 sst 990 Sch	830 sst 790 Sch	746 st 722 Sch	673
II	1237 st	1069 Sch 990 sst 948 Sch	866 Sch 830 sst 790 Sch	746 st 725 Sch	674
III	1234 st	1107 Sch 954 sst 927 Sch	832 sst 793 Sch	746 st 722 Sch	673

*) X = Al, Ga, Fe.

PROTONENRESONANZSPEKTREN

Die gesättigten Lösungen von I und II in Tetrachlorkohlenstoff zeigen im NMR-Spektrum je zwei scharfe Protonensignale mit den relativen Flächen 1 : 3 (Abbild. 1). Die bei niedrigeren Feldstärken liegenden Signale kleinerer Fläche sind dabei den Methylgruppen der Tetramethylstibonium-Kationen, die intensiveren Signale den

Abbild. 1. NMR-Spektrum des Tetramethylstibonium-tetrakis-trimethylsiloxy-gallanats (in CCl_4)

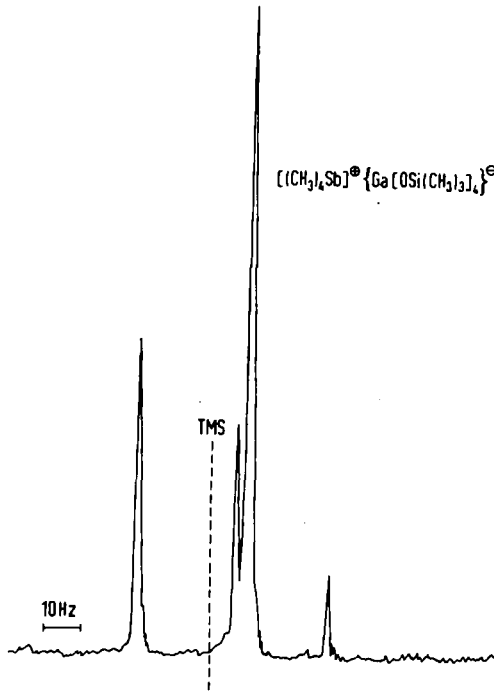
Methylresten der Siloxygruppen zuzuordnen. Das jeweilige ausschließliche Auftreten von Singulettsignalen beweist die strukturelle Identität aller vier Methylgruppen des Kations und aller vier Siloxygruppen des Anions (36 Protonen!). Damit ist eine definierte Wechselwirkung von Kation und Anion, die auf eine *unterschiedliche* strukturelle Umgebung von Methylgruppen des Kations oder des Anions untereinander hinauslaufen würde, ausgeschlossen. Eine lockere Beziehung mit raschem Austausch der die Bindung vermittelnden Gruppen, dessen Geschwindigkeit unter den Relaxationszeiten der Protonen liegt, wäre allerdings denkbar.

Der weitgehend ionische Aufbau der Verbindungen kommt auch in den Daten der chemischen Verschiebung δ und einiger Kopplungskonstanten zum Ausdruck (Tab. 4).

Tab. 4. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten der NMR-Spektren von I und II (In Hz bei 60 MHz; CCl_4 -Lösung, $c = 0.5\%$; TMS als innerer Standard.)

Verbindung	$[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^{\oplus}$		$\{\text{Al, Ga}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4\}^{\ominus}$		
	δ	$J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$	δ	$J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$	$J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$
I	-104.0	141.0	-1.0	117.0	6.65
II	-109.0	142.0	-5.0	117.2	6.65

Das $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^{\oplus}$ -Signal ist gegenüber dem der Ausgangsverbindung $(\text{CH}_3)_4\text{SbOSi}(\text{CH}_3)_3$ sehr stark nach niedrigeren Feldstärken verschoben und kenn-



Abbild. 2. NMR-Spektrum des Tetramethylstibonium-tetrakis-trimethylsiloxy-gallanats (in Benzol)

zeichnet damit die starke Positivierung und Umhybridisierung ($sp^3d \rightarrow sp^3$) des Antimonatoms. Letztere wird auch in der etwas erhöhten Kopplungskonstante $J(^1H-^{13}C)$ deutlich erkennbar.

Die beobachteten Veränderungen sind an den Signalen der Anionen weit geringer, da sich die Änderungen der Bindungsverhältnisse in weit größerer Entfernung von den Protonen abspielen. Eine in Bezug auf $\{Al, Ga[OSi(CH_3)_3]_3\}_2$ geringe Verschiebung der Signale nach höheren Feldstärken und eine Verringerung der Kopplungskonstanten ist jedoch immerhin erkennbar⁷⁾.

Während PMR-Spektren von I und II in CS_2 das gleiche Bild ergeben wie jene in CCl_4 , sind diejenigen der *benzolischen* Lösung völlig verschieden. In beiden Fällen (I und II) erscheinen nunmehr je vier (!) Signale, deren Flächen sich in erster Näherung wie 4 : 3 : 9 : 0.9 verhalten (Abbild. 2). Unter Annahme des Signals der kleinsten chemischen Verschiebung als $[(CH_3)_4Sb]^+$ -Resonanz käme den beiden folgenden Peaks die Rolle der vier $[(CH_3)_2SiO]$ -Gruppen zu und ihre Gesamtfläche entspräche gut dem geforderten dreifachen Wert des zuerst genannten Signals. Bei vorläufiger Vernachlässigung des letzten, bisher unerklärbaren, Signals (dessen Fläche nur etwa einer einzigen CH_3 -Gruppe entspricht) ergäbe sich daraus die strukturelle Sonderstellung einer der vier Siloxygruppen des Anions, jedoch ist hierfür kein Grund anzugeben. Als mögliche Erklärungen sind die Koordination des Kations an diese Siloxygruppe oder aber ein spezieller Lösungsmittel-Anisotropie-Effekt (Benzol) anzuführen. Die Hydrolysenempfindlichkeit der Substanzen und ihre geringe Löslichkeit lassen zwar experimentelle Unsicherheitsfaktoren vermuten, jedoch sprechen sowohl die Reproduzierbarkeit wie auch die Gleichartigkeit der Ergebnisse bei I und II gegen diese Annahme. Die in Benzol bestimmten einfachen Mol.-Gewichte machen die oben genannte Bindungsbeziehung zwischen den Ionen zur einleuchtendsten Erklärung, wenngleich sich das intensitätsschwächste Signal dadurch nicht deuten läßt. Weitere Versuche zur Klärung dieser Frage sind im Gange.

RÖNTGENSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN²⁾

Die gut ausgebildeten Kristalle von I, II und III erwiesen sich im Gegensatz zu den mikrokristallinen analogen Alkalisalzen als gut geeignet für detaillierte kristallographische Untersuchungen, die von P. J. WHEATLEY, Zürich, ausgeführt wurden.

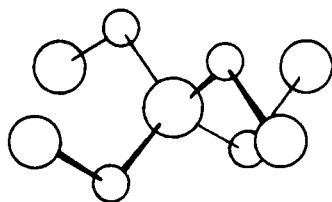
Dabei ließ sich für alle drei Verbindungen eine echt isomorphe orthorhombische Struktur der Raumgruppe P_{mmn} mit je zwei Moleküleinheiten pro Elementarzelle nachweisen. Die in Tab. 5 angegebenen kristallographischen Daten zeigen die gute Übereinstimmung der einzelnen Parameter und der gemessenen und berechneten Dichten der Verbindungen.

Tab. 5. Kristallographische Daten der Elementarzellen von I, II und III²⁾

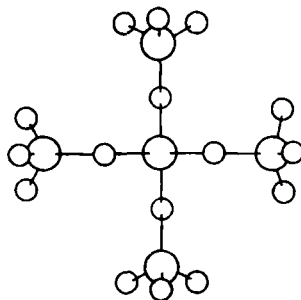
Verbindung	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$U(\text{Å}^3)$	$d_{\text{gem.}}$	$d_{\text{ber.}}$
I	13.41 ₂	11.88 ₄	9.89 ₉	1577.8	1.17	1.191
II	13.45 ₀	11.93 ₆	9.86 ₉	1584.4	1.26	1.275
III	13.50 ₈	11.95 ₃	9.81 ₆	1584.9	1.25	1.246

Aus den angeführten Ergebnissen und der vollständigen zweidimensionalen Analyse der Kristalle von I ergab sich für Kationen und Anionen die Symmetrieklasse mm , so daß jeweils einem Viertel der Molekularbruttoformel die Rolle der asymmetrischen Einheit zukommt. Aus den genauen Atomkoordinaten von I²⁾ war

schließlich zu entnehmen, daß das Anion tatsächlich mm -Symmetrie (C_{2v}), nicht aber $\bar{4}$ -Symmetrie (S_4) aufweist, da die jeweils gegenüberstehenden Trimethylsilylgruppen nicht „auf Lücke“, sondern spiegelsymmetrisch angeordnet sind. Dieses Ergebnis läßt sich wegen der oben gezeigten Isomorphie-Verhältnisse mit großer Sicherheit



Abbild. 3



Abbild. 4

auch auf II und III übertragen. Abbild. 3 zeigt das daraus abgeleitete $(Si-O)_4X$ -Grundgerüst, das auch mit den IR-Spektren gut in Einklang zu bringen ist, Abbild. 4 die vollständige Konfiguration der Anionen in der Projektion.

Die an I nachgewiesenen Bindungsabstände und -winkel²⁾, die unter Annahme eines Al—O-Abstandes von 1.79 Å, eines Si—C-Abstandes von 1.87 Å und eines OSiC-Winkels von 112° berechnet wurden, ergaben sich zu $d(Si-O) = 1.56, 1.56$ Å und $\angle (AlOSi) = 147.4$ und 147.0° . Die gute Übereinstimmung der beiden unabhängig berechneten Zahlen läßt diese Daten sehr verläßlich erscheinen.

DISKUSSION

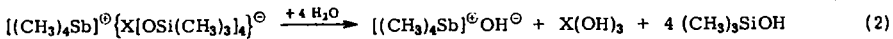
Die spektroskopischen und kristallographischen Befunde beweisen nicht nur den rein ionischen Aufbau der Verbindungen, sondern bestätigen auch die für die Heterosiliconat-Anionen gemachten Annahmen über die Struktur- und Bindungsverhältnisse, die denen in anorganischen Heterosilikaten entsprechen sollten. So stimmen besonders der große Al—O—Si-Valenzwinkel und die zugehörigen Bindungslängen gut mit entsprechenden Werten der Silikate und des Quarzes^{9,10)} überein. Auch die jeweiligen Infrarotabsorptionen lassen sich in dieser Weise interpretieren, so daß insgesamt von einem vollsymmetrischen, durch Ausbildung starker Doppelbindungsanteile energetisch sehr begünstigten Bindungsgerüst gesprochen werden kann. Die für eine Eisen-Sauerstoff-Verbindung ungewöhnliche Tatsache, daß bei III praktisch keine Absorption im sichtbaren Bereich auftritt, kennzeichnet gleichfalls diese (gegenüber anderen Verbindungen mit Fe—O-Bindung) veränderten Bedingungen. Die hohen thermischen Stabilitäten stehen damit gut in Einklang.

⁹⁾ L. E. SUTTON et al., „Tables of Interatomic Distances“, Chem. Soc. Special Publ. 1958, No.11.

¹⁰⁾ N. DRIEL und H. J. VERWEEL, Z. Kristallogr. 95, 308 [1936].

CHEMISCHES VERHALTEN

Trotz ihrer thermischen Widerstandsfähigkeit sind die Verbindungen I–III chemisch verhältnismäßig empfindlich und vor allem leicht hydrolysierbar. So verfärbt sich III an feuchter Luft langsam nach Braun ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) und auch I und II verwittern im Laufe einiger Tage unter Hydrolyse nach der allgemeinen Gleichung ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$):



Bei der Totalhydrolyse in heißem Wasser entstehen demnach (stark basisches) Tetramethylstiboniumhydroxid, Metallhydroxid und Trimethylsilanol. $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^{\oplus} \text{OH}^{\ominus}$ läßt sich leicht acidimetrisch, $\text{X}(\text{OH})_3$ gravimetrisch erfassen; $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ist qualitativ nachweisbar (IR, NMR, Geruch).

Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT bin ich für die großzügige Förderung dieser Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. P. J. WHEATLEY, Zürich, danke ich für die Ausführung der kristallographischen Untersuchungen und für hilfreiche Diskussionen, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung: Die Synthese von I, II und III erfolgte jeweils nach folgender Vorschrift: Eine genau abgewogene Menge der frisch sublimierten *Tris-trimethylsiloxy-metallverbindung* wurde unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß in ca. 10 ccm wasserfreiem CCl_4 oder Cyclohexan gelöst und aus einem Mikrotropftrichter mit der äquivalenten Menge an *Heptamethylstibinosiloxan* versetzt (Tab. 6). Nach kurzer Zeit bildeten sich Kristallnadelchen (im Falle von I erst nach kurzem Erwärmen auf ca. 70°). Die Reaktion wurde durch Erhitzen bis eben zum Sieden vervollständigt, der nach dem Erkalten erhaltene Niederschlag in einer Umkehrfritte (unter Feuchtigkeitsausschluß) abgetrennt, gewaschen und i. Vak. getrocknet. Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1) lieferte sehr reine Produkte.

Tab. 6. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von I–III

X	$\{ \text{X}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2 \}$ g (mMol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{CH}_3)_4$ g (mMol)	Nr.	Produkt g (% d. Th.)
Al	1.29	1.19	I	2.25
	(43.8)	(43.8)		
Ga	0.84	0.68	II	1.39
	(25.0)	(25.0)		
Fe	0.40	0.33	III	0.50
	(12.4)	(12.4)		

Spektren: Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer an Nujol-Suspensionen aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät bei 60 MHz und Raumtemperatur aufgezeichnet (Lösungsmittel CCl_4 , C_6H_6 und CS_2 , $c = 1 \pm 0.3\%$, TMS als innerer Standard; alle Daten in Hz, negative Werte geben die Lage bei niedrigeren Feldstärken an). Über die *kristallographischen Untersuchungen* wurde gesondert berichtet²⁾.