

Synthese und Struktur von Hexakis(trimethylsilyloxy)triarsazen

Michael Baier, Peter Bissinger und Hubert Schmidbaur*

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 25. August 1992

Key Words: Triarsa(V)azenes / Arsenic acid, amid / Arsenosiloxanes / Heterosiloxanes

Synthesis and Structure of Hexakis(trimethylsilyloxy)triarsazene

Hexakis(trimethylsilyloxy)triarsa(V)azene $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{As}=\text{N}]_3$ (**1**) has been prepared from arsenic acid H_3AsO_4 and hexamethyldisilazane $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. According to an X-ray crystal-structure determination **1** features a slightly puckered six-membered As_3N_3 ring. The formation of **1** proceeds with evolution of ammonia via tris(trimethylsilyl)orthoarsenate

$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{As}=\text{O}$ (**2**) as an intermediate, which could be isolated as a by-product. The reaction of **2** with hexamethyldisilazane also gives **1** in high yields. The influence of temperature, solvent and concentration of reactants on product formation has been investigated, and side reactions are discussed.

Den bereits von Justus von Liebig und Friedrich Wöhler 1834 entdeckten Phosphazen-Polymeren wurde wegen ihres großen Anwendungspotentials in den vergangenen Jahrzehnten großes Interesse entgegengebracht. Insbesondere die herausragenden Materialeigenschaften, wie Lösungsmittelbeständigkeit und Feuerfestigkeit, verbunden mit einer außergewöhnlichen Geschmeidigkeit bei tiefen Temperaturen, ließen Polymere mit dem charakteristischen $\text{P}=\text{N}$ -Rückgrat für viele Bereiche attraktiv erscheinen^[1]. Durch die zahlreichen synthetischen und strukturellen Untersuchungen erhielt man wichtige Erkenntnisse über Darstellung, Aufbau und Eigenschaften dieser einzigartigen Verbindungsklasse, die in mehreren Übersichtsartikeln und Büchern zusammengefaßt sind^[2-4].

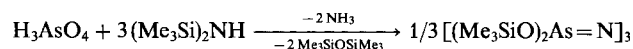
Umso erstaunlicher ist es, daß die analogen Arsazen-Polymeren bisher nur sehr lückenhaft erforscht sind. Auch über niedermolekulare, cyclische Arsazene ist erst sehr wenig bekannt geworden^[5-9]. Strukturangaben existieren nur von drei Vertretern, einem Alkyl- und zwei Arylcycloarsazenen^[6-9]. Mit der im folgenden vorgestellten neuen Darstellungsmethode gelang es uns nun, die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{As}=\text{N}]_3$ (**1**) als ersten Vertreter der bis jetzt unbekanntenen Silyloxyarsazene zu synthetisieren. Es handelt sich dabei um ein Arsa(V)azen, das zur Stoffgruppe der bis heute nur spärlich untersuchten $\text{As}^{\text{V}}-\text{N}$ -Verbindungen gehört. (In der Monographie „The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles“ von J. Haiduc und D. B. Sowerby umfaßt das entsprechende Kapitel gerade 2 Seiten^[10].) Über eine Röntgenbeugungsanalyse konnte von diesem Arsensäureamid-Derivat auch die Kristallstruktur bestimmt werden.

Darstellung und Eigenschaften von $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{As}=\text{N}]_3$ (**1**)

Die Darstellung von **1** gelingt durch Umsetzung von Arsensäure H_3AsO_4 mit Hexamethyldisilazan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (Molverhältnis 1:3) in hohen Ausbeuten (74%; Schema 1). Die heterogene Reaktion wird bei 80–100 °C ohne Lö-

sungsmittel durchgeführt. Als Nebenprodukte erhält man zum einen gasförmiges Ammoniak, das über ein Überdruckventil aus der Apparatur entweicht, zum anderen Hexamethyldisiloxan. Beide lassen sich leicht identifizieren, Hexamethyldisiloxan insbesondere auch GC/MS-analytisch.

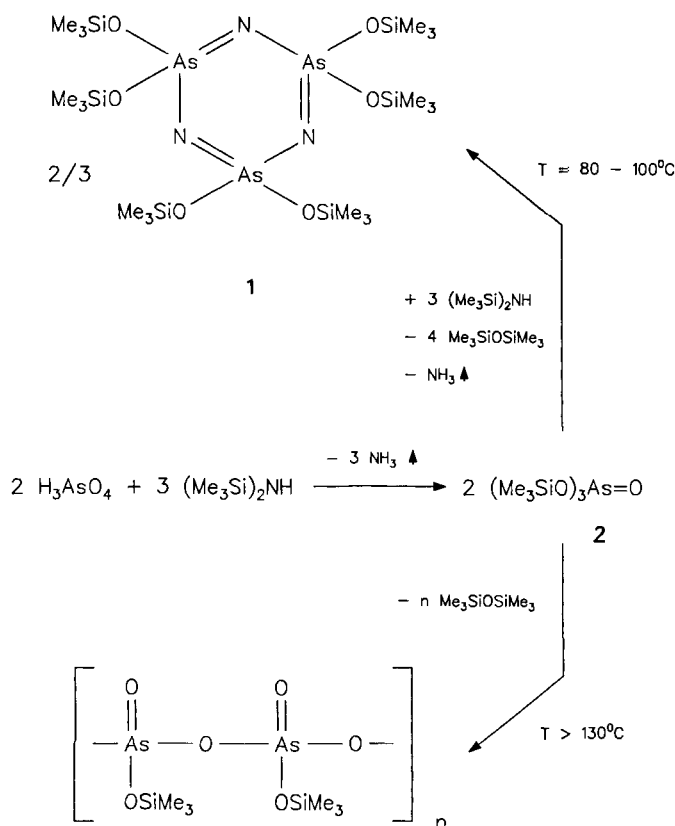
Schema 1



Mechanistisch gesehen dürfte die Bildung des Produkts über Tris(trimethylsilyl)orthoarsenat $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{As}=\text{O}$ (**2**), verlaufen, das mit weiterem Hexamethyldisilazan zu **1** reagiert (Schema 2). Für diesen Reaktionsweg spricht, daß sich das intermediär gebildete $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{As}=\text{O}$ aus den Reaktionslösungen der Umsetzungen in wechselnden Mengen isolieren läßt. Außerdem erhält man das cyclische Triarsazen **1** auch, wenn man $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{As}=\text{O}$ direkt mit Hexamethyldisilazan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ umsetzt. Wählt man geeignete Bedingungen, so ist $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{As}=\text{O}$ sogar das einzige Produkt. Die Synthese von reinem $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{As}=\text{O}$ gelingt durch Reaktion von H_3AsO_4 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in Dichlormethan, wie bereits frühere von uns durchgeführte Untersuchungen gezeigt haben^[11].

Dies wirft die Frage auf, welche Bedingungen notwendig sind, die Reaktion auf der Stufe von $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{As}=\text{O}$ zu stoppen, bzw. unter welchen Voraussetzungen eine Weiterreaktion zum Arsazen stattfindet. Dazu wurden einige Experimente durchgeführt. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sie lassen folgende Schlußfolgerungen zu: Die Primärreaktion zum Tris(trimethylsilyl)orthoarsenat läuft bereits bei relativ niedrigen Temperaturen (ab 40 °C) in polaren Lösungsmitteln rasch ab. Für eine Weiterreaktion zum Arsa(V)azen sind dagegen höhere Temperaturen notwendig. Die höchsten Ausbeuten an $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{As}=\text{N}]_3$ erhält man bei 80–100 °C. Steigert

Schema 2



man die Temperatur weiter, so nimmt die Ausbeute an $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{As}=\text{N}]_3$ wieder stark ab. Verantwortlich dafür sind Konkurrenzreaktionen, bei denen sich $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{As}=\text{O}$ unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan zersetzt. Solche Kondensationsreaktionen sind bereits seit längerem bekannt^[12–14]. Es bilden sich schwerflüchtige Silyloxyoligo- und -polyarsenate. So zersetzt sich 2 selbst bei Raumtemperatur langsam innerhalb weniger Tage. Höhere Temperaturen beschleunigen den Zerfallsprozeß noch, so daß ab 130°C die Abspaltung von Hexamethyldisiloxan gegenüber der Weiterreaktion zum Arsazen dominiert.

Tabelle 1. Umsetzungen von H_3AsO_4 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	Lösungsmittel	$[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{As}=\text{N}]_3$ (1) g (% ^[a])	$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{As}=\text{O}$ (2) g (% ^[a])
40	—	— (—)	— (—)
40	CH_2Cl_2	— (—)	5.63 (51)
80–100	—	9.90 (74)	0.36 (2.0)
120	—	4.34 (32)	0.15 (0.8)
140	—	0.72 (5.4)	0.11 (0.6)

^[a] Bezogen auf H_3AsO_4 .

Bei $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{As}=\text{N}]_3$ (1) handelt es sich um einen weißen, kristallinen Feststoff, der bei 75°C schmilzt. Er zeichnet sich durch erstaunliche thermische Stabilität aus, die es möglich macht, die Verbindung trotz ihrer hohen Molmasse (801.9) im Vakuum unzersetzt umzukondensieren. Diese

Stabilität steht in auffallendem Gegensatz zu den Eigenschaften anderer Siloxane von fünfwertigem Arsen^[14]. Verbindung 1 löst sich gut in den meisten aprotischen Lösungsmitteln. Etwas geringer ist die Löslichkeit in Hexan, aus dem es umkristallisiert werden kann. Beim Stehen an der Luft hydrolysiert es rasch, in Wasser zersetzt es sich augenblicklich.

$[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{As}=\text{N}]_3$ zeigt in den ^1H -, $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ - und $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren jeweils ein Singulett für die Trimethylsilyl-Gruppen. Im IR-Spektrum erkennt man neben einer Bande bei $\tilde{\nu} = 903 \text{ cm}^{-1}$, die der asymmetrischen Valenzschwingung der Si—O—As-Gruppe zugeordnet werden kann, eine weitere bei $\tilde{\nu} = 919 \text{ cm}^{-1}$, wie sie für die asymmetrische Valenzschwingung der As=N-Gruppe typisch ist^[6–7]. Elementaranalyse und CI-Massenspektrum bestätigen die Bruttozusammensetzung. Die spektroskopischen Daten (s. o.) zeigen für den Lösungszustand hohe Symmetrie an.

Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{As}=\text{N}]_3$ (1)

Die Röntgenstrukturanalyse ergab für 1 einen fast planaren As_3N_3 -Sechsring mit geringen Variationen in der As—N-Bindungslänge bei einem durchschnittlichen As—N-Abstand von 1.737 \AA (Abb. 1). Die Umgebung der Arsenatome ist pseudotetraedrisch zu beschreiben. Bemerkenswert ist der im Vergleich zu Octakis(trimethylsilyl)tetraarsenat^[11] um 0.005 bis 0.025 \AA aufgeweitete As—O-Abstand. Die mögliche D_{3h} -Symmetrie des Moleküls wird durch die unsystematische Orientierung der Trimethylsilyloxy-Gruppen gestört, was wohl hauptsächlich auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen ist.

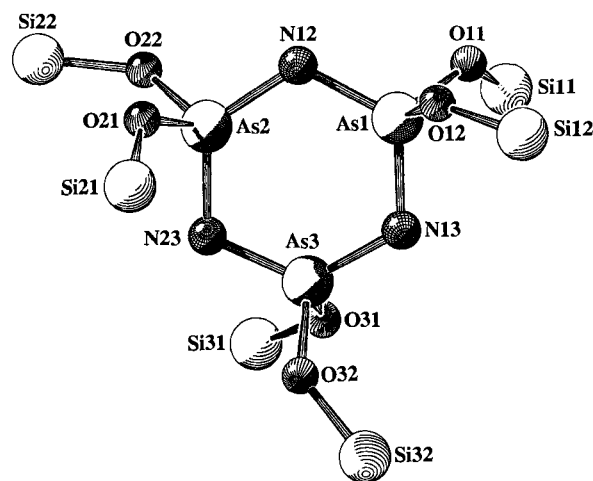


Abb. 1. Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{AsN}]_3$ (1) mit Atomnummerierung (SCHAKAL); ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: As1—N12 1.733(5), As1—N13 1.733(5), As1—O11 1.729(4), As1—O12 1.714(4), As2—N12 1.753(5), As2—N23 1.737(5), As2—O21 1.738(5), As2—O22 1.738(5), As3—N13 1.734(5), As3—N23 1.732(5), As3—O31 1.702(4), As3—O32 1.719(4), Si11—O11 1.658(4), Si12—O12 1.653(4), Si21—O21 1.732(6), Si22—O22 1.655(5), Si31—O31 1.646(5), Si32—O32 1.652(5), N12—As1—N13 122.9(2), N12—As2—N23 120.3(2), N13—As3—N23 123.3(2), As1—N12—As2 118.2(3), As1—N13—As3 116.0(3), As2—N23—As3 118.1(3), As1—O11—Si11 131.5(3), As1—O12—Si12 134.4(3), As2—O21—Si21 128.5(4), As2—O22—Si22 135.0(3), As3—O31—Si31 136.0(3), As3—O32—Si32 133.6(3)

Die thermischen Parameter der Methyl-Gruppen sind – wie bei Trimethylsilyloxy-Gruppen zu erwarten – relativ groß. Das Kalottenmodell der Struktur zeigt eine effiziente sterische Abschirmung des Ringes durch die sperrigen Trimethylsilyloxy-Gruppen, was sicher eine der Ursachen für die hohe Stabilität und verminderte Reaktionsfähigkeit ist.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie. Besonderer Dank gilt Herrn J. Riede für die sorgfältige Erstellung der kristallographischen Datensätze.

Experimenteller Teil

Die Experimente wurden unter trockenem N_2 ausgeführt; Lösungsmittel und Glasgeräte waren entsprechend vorgetrocknet und mit N_2 beschickt. – NMR: Jeol JMN-GX 270 und JMN-GX 400. – MS: MAT 90 und MAT 311 A (Fa. Varian). – IR: Nicolet 5DX (FT).

Hexakis(trimethylsilyloxy)triarsa(V)azen ($[(Me_3SiO)_2As=N]_3$); **1**. – a) Aus H_3AsO_4 : Eine Suspension von 6.93 g (50.0 mmol) H_3AsO_4 in 31.3 ml (150 mmol) $(Me_3Si)_2NH$ wird 4 h auf $75^\circ C$ erhitzt. Anschließend erhöht man die Temperatur auf $100^\circ C$, wobei starke Ammoniak-Entwicklung einsetzt. Nachdem die Ammoniak-Entwicklung beendet ist (ca. 3 h), läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Zur Abtrennung des in aprotischen Lösungsmitteln gut löslichen **1** von unlöslichen Anteilen wird die Suspension dreimal mit je 50 ml Diethylether digeriert und die überstehenden Lösungen dekantiert. Nach Vereinigung der etherischen Phasen entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, wobei ein fester weißer Rückstand zurückbleibt, der aus reinem **1** besteht (GC/MS-Kopplung, Elementaranalyse). Eine weitere Reinigung ist durch Hochvakuumsublimation möglich. – Sdp. $150^\circ C/0.01$ Torr; Schmp. $75^\circ C$; Ausb. 9.90 g (74%). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.35$ (s). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.84$ [$J(SiC) = 59.5$ Hz, $J(CH) = 119.8$ Hz und 1.5 Hz]. – ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 20.35$ [$J(SiH) = 6.77$ Hz]. – IR [cm^{-1}]: $\nu_{as}(CH_3) = 2963$ (m), $\nu_s(CH_3) = 2905$ (w), $\delta_{as}(CH_3) = 1417$ (w), $\delta_s(CH_3) = 1260$ (s), $\nu = 919$ (sst, br.), 903 (sst, br.), 853 (sst) [in diesen Banden sind Schwingungen des Typs $\nu_{as}(Si-O-As)$, $\nu_{as}(AsN)$ und $\nu(CH_3)$ überlagert; teilweise kommt es sicher auch zu starker Kopplung], $q(CH_3) = 763$ (m). – MS (CI): m/z (%) = 801.9 $[[(Me_3^{28}SiO)_2As=N]_3^+ + 1]$ (100).

$C_{18}H_{54}As_3N_3O_6Si_6$ (801.92)

Ber. C 26.96 H 6.79 N 5.24 Si 21.01

Gef. C 26.63 H 6.77 N 5.23 Si 20.86

b) Aus *Tris(trimethylsilyl)arsenat* (**2**): 5.37 g (15.0 mmol) nach Literatur^[11] hergestelltes *Tris(trimethylsilyl)orthoarsenat* werden mit 3.63 g (22.5 mmol, 4.69 ml) $(Me_3Si)_2NH$ versetzt und 2 h zuerst auf $80^\circ C$, dann für weitere 2 h auf $100^\circ C$ erhitzt. Hierbei beobachtet man wie bei der Darstellung aus Arsensäure Ammoniak-Entwicklung. Man läßt abkühlen und arbeitet wie angegeben auf. Man erhält 2.10 g eines Produkts, das sich durch Spektrenvergleich, sowie eine GC/MS-Analyse als **1** identifizieren läßt. – Ausb. 2.10 g (52%).

Experimente zur Erstellung von Tab. 1: 6.93 g (50.0 mmol) H_3AsO_4 werden mit 31.3 ml (150 mmol) $(Me_3Si)_2NH$ 5 h unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Danach wird die Suspension wie oben aufgearbeitet und der Rückstand einer fraktionierenden Hochvakuumsublimation (0.01 Torr) unterworfen. Man erhält als Produkte **2** bei $66^\circ C$ und **1** bei $150^\circ C$.

Kristallstrukturanalyse^[15]: Ein Kristall von **1** wurde unter Ar bei $0^\circ C$ in einer Glaskapillare auf ein CAD4-Diffraktometer montiert.

Nach Untersuchung auf höhere Symmetrie wurden 8520 Reflexe bis $\Theta = 26^\circ$ vermessen. Neben Lorentz- und Lp-Korrektur wurde eine empirische Absorptionskorrektur [Ψ -Scans; min/max Transmission: 0.986/1.000; $\mu(Mo-K\alpha) = 26.4$ cm^{-1}] durchgeführt. Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Int. Tab. No. 14); $a = 10.866(1)$, $b = 31.357(2)$, $c = 12.564(1)$ Å; $\beta = 107.38(1)^\circ$; $Z = 4$; $V = 4085.4$ Å³; $Mo-K\alpha = 0.71069$ Å. Von 7975 unabhängigen Reflexen wurden 4635 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ zur Strukturlösung und Verfeinerung herangezogen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoff-Atome wurden sämtliche Wasserstoff-Atome in idealisierter Geometrie berechnet und mit $U_{iso(fix)} = 0.10$ Å² in der Verfeinerung berücksichtigt. Die Verfeinerung konvergierte für 325 Parameter bei einem R/R_w -Wert von 0.058/0.033 mit einer Restelektronendichte von $+0.90/-0.63$ e/Å³.

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von $[(Me_3SiO)_2AsN]_3$ (**1**); $U_{eq} = (U_1 \cdot U_2 \cdot U_3)^{1/3}$, mit U_1 , U_2 und U_3 als Eigenwerten der U_{ij} -Matrix; Standardabweichungen in Klammern

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
As1	0.92996(6)	0.12307(2)	0.47648(5)	0.040
As2	0.92048(7)	0.04260(2)	0.34836(6)	0.040
As3	0.90247(6)	0.12647(2)	0.23625(5)	0.042
Si11	0.6533(2)	0.15050(7)	0.4658(2)	0.058
Si12	1.0801(2)	0.18221(7)	0.6693(2)	0.071
Si21	1.1709(2)	0.00895(7)	0.3029(2)	0.060
Si22	0.6935(2)	-0.02023(7)	0.2413(2)	0.067
Si31	0.6957(3)	0.14027(8)	0.0071(2)	0.075
Si32	1.1248(2)	0.18282(8)	0.2087(2)	0.080
N12	0.9457(5)	0.0684(2)	0.4768(4)	0.046
N13	0.9166(5)	0.1538(1)	0.3592(4)	0.047
N23	0.8921(5)	0.0718(2)	0.2260(4)	0.050
O11	0.8059(4)	0.1378(1)	0.5289(3)	0.047
O12	1.0576(4)	0.1413(1)	0.5833(4)	0.054
O21	1.0391(6)	0.0050(2)	0.3532(5)	0.100
O22	0.7842(5)	0.0119(2)	0.3372(4)	0.072
O31	0.7724(5)	0.1481(1)	0.1402(4)	0.063
O32	1.0253(5)	0.1419(1)	0.1844(4)	0.062
C111	0.6448(8)	0.2053(3)	0.4087(8)	0.089
C112	0.5730(8)	0.1468(3)	0.5762(7)	0.076
C113	0.5838(7)	0.1121(3)	0.3512(7)	0.082
C121	1.006(1)	0.1725(4)	0.7737(9)	0.139
C122	1.007(1)	0.2307(3)	0.5922(9)	0.124
C123	1.2494(9)	0.1887(4)	0.730(1)	0.120
C211	1.277(1)	-0.0337(3)	0.363(1)	0.115
C212	1.126(1)	0.0122(4)	0.1526(7)	0.109
C213	1.253(1)	0.0590(3)	0.350(1)	0.135
C221	0.768(1)	-0.0374(4)	0.1372(9)	0.121
C222	0.656(1)	-0.0666(3)	0.3127(8)	0.103
C223	0.5497(9)	0.0104(4)	0.175(1)	0.143
C311	0.716(1)	0.1886(3)	-0.0655(9)	0.140
C312	0.759(1)	0.0954(4)	-0.0498(8)	0.120
C313	0.521(1)	0.1336(4)	-0.003(1)	0.161
C321	1.2296(8)	0.1836(3)	0.3532(7)	0.097
C322	1.220(1)	0.1742(4)	0.1126(9)	0.122
C323	1.032(1)	0.2320(3)	0.182(1)	0.134

[1] H. Alcock, *Sci. Prog. (Oxford)* **1980**, *66*, 355.

[2] S. S. Krishnamurthy, A. C. Sau, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1978**, *21*, 41–112.

[3] R. Keat, *Organophosphorus Chem.* **1975**, *6*, 182.

[4] H. R. Alcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, **1972**.

[5] V. Krieg, J. Weidlein, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 516–517.

[6] L. K. Krannich, U. Thewalt, W. J. Cook, S. R. Jain, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2304–2313.

[7] M. J. Begley, D. B. Sowerby, R. J. Tillot, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2527–2531.

[8] H. Preiss, D. Hass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *404*, 190–198.

[9] R. Bohra, H. W. Roesky, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1011–1015.

- ^[10] J. Haiduc, D. B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Academic Press, New York, 1987, Bd. 2, S. 716–717.
- ^[11] M. Baier, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 373–376.
- ^[12] M. Schmidt, I. Ruidisch, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2451.
- ^[13] M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 553.
- ^[14] S. N. Borisov, M. G. Voronkov, E. Ya. Lukevits, *Organosilicon Heteropolymers and Heterocompounds*, Plenum, New York, 1970.
- ^[15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56711, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[337/92]