

DIE HYDROLYTISCHE SPALTUNG VON TRIS(TRIMETHYLSILYL)- DERIVATEN DER ELEMENTE PHOSPHOR, ARSEN UND ANTIMON

HANS BÜRGER UND ULRICH GOETZE

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Dezember 1967)

SUMMARY

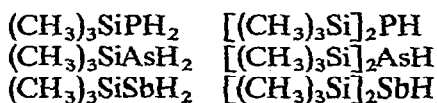
The cleavage of $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$) by H_2O , D_2O , and CH_3OH is a convenient method for the preparation of $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_n\text{MH}(\text{D})_{3-n}$ compounds. The ^1H NMR and the vibrational spectra suggest a pyramidal structure for all P, As, and Sb derivatives and do not support the presence of π interactions in the Si-M bond.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Spaltung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$) durch H_2O , D_2O und CH_3OH bietet eine geeignete Methode für die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_n\text{MH}(\text{D})_{3-n}$ Verbindungen. Die ^1H -NMR- und Schwingungsspektren legen eine pyramidale Struktur für alle P-, As- und Sb-Derivate nahe und sprechen nicht für das Vorliegen von π -Wechselwirkungen in der SiM-Bindung.

EINLEITUNG

In Silylaminen $(\text{R}_3\text{Si})_n\text{NH}_{3-n}$ beeinflusst die Zahl n der an das zentrale N-Atom gebundenen Trialkylsilyl-Gruppen die Reaktionsfähigkeit der SiN-Bindung, und Berechnungen der SiN-Valenzkraftkonstanten haben ergeben, daß diese mit steigendem n absinken (z.B. Ref. 1). Zur Prüfung der Frage, ob sich diese letztere Eigenschaft bei den analogen Verbindungen der Elemente P, As und Sb fortsetzt, und weiterhin zur Klärung des Problems, ob die Schwingungsspektren dieser Verbindungen wie jene der Trisilyle $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{M}$ [$\text{M} = \text{P}^2, \text{As}$ und vermutlich auch Sb^3] fälschlich⁴ eine planare Hybridisierung am M-Atom andeuten, haben wir Versuche unternommen, einen Syntheseweg für die Verbindungen



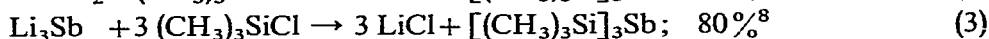
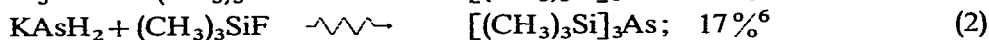
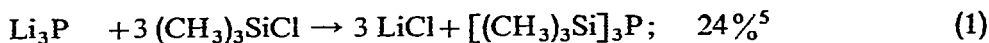
aufzufinden, der es gestattet, diese bisher lediglich als Nebenprodukte bei der Darstellung der Tris-Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}^5$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{As}^6$ gefaßten, teilweise noch unbekanntem Verbindungen gezielt zu synthetisieren.

Als wichtige Nebenbedingung sollte der Syntheseweg die Möglichkeit bieten,

anstelle des Wasserstoffs auch Deuterium an das M-Atom zu binden, um prüfen zu können, wie weit die SiM-Valenzschwingungen dieser Moleküle wie im $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}^7$ mit Deformationen des SiMH- bzw. HMH-Winkels gekoppelt und folglich uncharakteristisch sind.

DARSTELLUNG

Die Tris-Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{M}$ sind über die Reaktionen (1)–(3) leicht

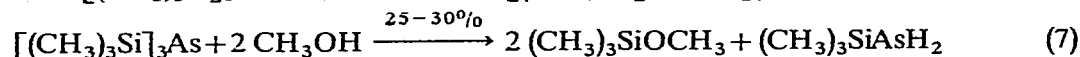
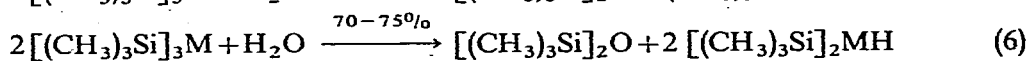
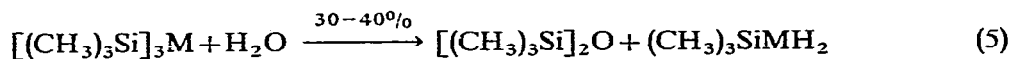


zugänglich. Wir haben durch Modifizierung von Reaktion (1) die Ausbeute an $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$ auf 70% gesteigert und analog zu Gl. (1) und (3) auch $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{As}$ nach Gl. (4) mit Ausbeuten von 76% erhalten; aus Li und As in fl. NH_3 bereitetes



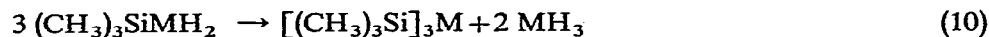
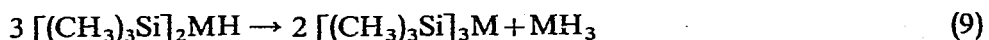
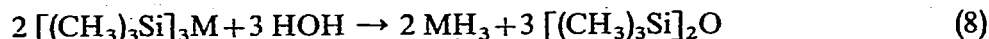
Li_3As reagierte allerdings nicht. Die von Amberger und Salazar⁸ erhaltene Ausbeute an $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{Sb}$ können wir bestätigen (s. *Experimentelles*).

Spaltet man $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{As}$ in homogener Lösung mit der stöchiometrischen Menge an H_2O , D_2O oder CH_3OH , so erhält man nach Gl. (5)–(7)



die Mono- bzw. Disilyl-Verbindungen in teilweise guten Ausbeuten. In heterogener Phase entstehen lediglich PH_3 und AsH_3 .

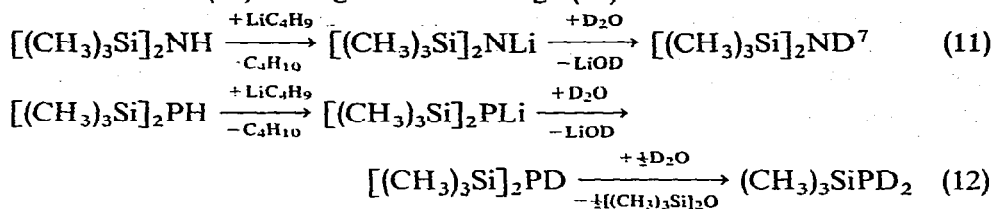
Reaktion (7) wurde (6) vorgezogen, weil $(\text{CH}_3)_3\text{AsH}_2$ sich kaum durch Destillation vom $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ trennen läßt. Von P zum As hin zunehmend tritt daneben besonders nach Gl. (6) die Bildung von PH_3 und AsH_3 in Erscheinung; gleichzeitig wird unumgesetztes Ausgangsprodukt zurückgewonnen. Die Bildung von PH_3 und AsH_3 geht weniger auf eine Totspaltung nach Gl. (8) als eine in der M-Reihe $\text{P} < \text{As} < \text{Sb}$ zunehmende Tendenz zur Dismutierung nach Gl. (9) und (10) zurück.



Der Zerfall nach Gl. (9) und (10) steht beim Sb so im Vordergrund, daß es zwar gelingt, SbH-haltige Trimethylsilyl-Verbindungen zu erzeugen, diese sich jedoch allen Versuchen zu ihrer Isolierung über eine Dismutierung nach Gl. (9) oder (10) entziehen. Daneben ist ein schneller Zerfall des SbH_3 unter Bildung von pyrophorem Sb zu beobachten.

Eine Alternative zur Darstellung der P-deutierten Verbindungen erbrachte

auch die zu Reaktion (11) analoge Reaktionsfolge (12).



Damit sind die folgenden Trimethylsilyl-Verbindungen von Elementen der 5. Hauptgruppe bekannt:

	M=N	M=P	M=As	M=Sb
Si ₃ M	+	+	+	+
Si ₂ MH	+	+	+	-
Si ₂ MD	+	+	-	-
SiMH ₂	-	+	+	-
SiMD ₂	-	+	-	-

Tabelle 1 gibt die physikalischen Konstanten der Verbindungen wieder.

TABELLE I

PHYSIKALISCHE KONSTANTEN VON TRIMETHYLSILYL-VERBINDUNGEN DER ELEMENTE P, AS UND Sb

Verbindung	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	d ₄ ²⁰	n _D /T (°C)
(CH ₃) ₃ SiPH ₂	-75	78/760		1.4368/25 ^a
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ PH	-38	60/16 172/760 ^a	0.8188 ^a	1.4637/25 ^a
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ P	24	105/16 242-243/760 ^a	0.8670 ^a	1.5027/25 ^a
(CH ₃) ₃ SiAsH ₂	< -90	90/728 33/100		1.4657/20
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ AsH	-19	176/728 55/15 ^b		
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ As	0	84/4 82-84/4 ^b	0.9939 ^b	1.5069/20
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ Sb	6 -1 bis +1 ^c	88/2	1.1246	1.5428/20

^a s. Ref. 5. ^b s. Ref. 6. ^c s. Ref. 8.

Die Zusammensetzung der Verbindungen haben wir teilweise über Elementaranalysen, bevorzugt über ihre ¹H- und ³¹P-KMR-Spektren sowie ihre IR- und Raman-Spektren gesichert.

Die chemischen Eigenschaften aller Verbindungen lassen sich hydrolyseempfindlich und in der Reihe P < As < Sb zunehmend oxydationsempfindlich beschreiben. An die Luft gebracht, entzünden sie sich. Dabei nimmt ihr pyrophorer Charakter in der Reihe SiMH₂ < Si₂MH < Si₃M (M = P, As) deutlich erkennbar zu (s. dagegen Ref. 6).

Bei völligem Ausschluß von H_2O und O_2 sind alle Verbindungen wasserklare, farblose Flüssigkeiten und unempfindlich gegen längere Bestrahlung mit $Hg\ 4358\ \text{\AA}$. An rauen Glasoberflächen zersetzen sie sich unter Gelbfärbung. Wegen der Empfindlichkeit der Verbindungen sind Elementaranalysen nicht mit der üblichen Genauigkeit ausführbar.

SPEKTREN

 1H -KMR-Spektren

Über die 1H - und ^{31}P -KMR-Spektren der Silylphosphine haben wir bereits berichtet⁹. Gegen Cyclohexan und stets vorhandene Spuren $[(CH_3)_3Si]_2O$ ($< 1\%$) als innere Standards wurden an den reinen Flüssigkeiten die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten bestimmt (s. Tabelle 2).

TABELLE 2

 1H -KMR-SPEKTREN VON TRIMETHYLSILYL-M-VERBINDUNGEN

Verbindung	$\tau(CH_3)$ (ppm)	$\tau(AsH)$ (ppm)	$J(^1H-^{13}C)$ (Hz)	$J(^1H-^{29}Si)$ (Hz)
$[(CH_3)_3Si]_3N^a$	9.82		118.0	6.76
$[(CH_3)_3Si]_3P^b$	9.56 ^c		120.2 ^d	6.6 ^e
$(CH_3)_3SiAsH_2$	9.67 ^f	9.31 ^f	121.0 ^d	6.95 ^e
$[(CH_3)_3Si]_2AsH$	9.69 ^f	10.18 ^f	120.4 ^d	6.9 ^e
$[(CH_3)_3Si]_3As$	9.66 ^f		120.0 ^d	6.7 ^e
$[(CH_3)_3Si]_3Sb$	9.59 ^f		120.2 ^d	6.95 ^e

^a s. Ref. 10. ^b s. Ref. 9. ^c Gegen C_6H_6 ($\tau=2.63$) als innerem Standard. ^d ± 0.5 . ^e ± 0.1 . ^f ± 0.02 .

Schwingungsspektren

Von allen Verbindungen haben wir IR- und Raman-Spektren aufgenommen, die im einzelnen an anderer Stelle¹¹ diskutiert werden sollen. Für Struktur und Bin-

TABELLE 3

LAGE DER SiM-VALENZSCHWINGUNGEN IN TRIMETHYLSILYL-VERBINDUNGEN^a

$(CH_3)_3SiPH_2$	$\nu(SiM)$	423 m/vsp		
$(CH_3)_3SiPD_2$		407 m/vsp		
$(CH_3)_3SiAsH_2$		352 m/vsp		
$[(CH_3)_3Si]_2NH^b$	$\nu_3(Si_2M)$	568 m/vsp	$\nu_{23}(Si_2M)$	934 vs/vw
$[(CH_3)_3Si]_2ND^b$		562 m/vsp		1030 vs/vw
$[(CH_3)_3Si]_2PH$		408 m/vsp		453 vs/m
$[(CH_3)_3Si]_2PD$		404 m/vsp		437 vs/m
$[(CH_3)_3Si]_2AsH$		344 (vs)/vsp		348 vs/(vsp)
$[(CH_3)_3Si]_3N^c$	$\nu_3(Si_3M)$	438 w/vsp	$\nu_6(Si_3M)$	916 vs/w
$[(CH_3)_3Si]_3P$		380 m/vsp		461 vs/m
$[(CH_3)_3Si]_3As$		341 m/vsp		357 vs/m
$[(CH_3)_3Si]_3Sb$		319 (s)/vsp		319 s/(vsp)

^a In cm^{-1} ; in Klammern IR/Raman-Intensität. ^b s. Ref. 7. ^c s. Ref. 12.

dungsverhältnisse sind Lage und IR- bzw. Raman-Intensität der SiM-Gerüstschwingungen, die Tabelle 3 wiedergibt, von wesentlichem Interesse.

Tabelle 3 läßt erkennen, daß bei den P-Verbindungen der Ersatz von H durch D zu einem Absinken der SiP-Valenzschwingungen führt, wie man es für eine bezüglich der SiP-Bindung starre PH- bzw. PD-Gruppe erwarten kann. Deshalb ist es

TABELLE 4

MITTLERE SiM-VALENZSCHWINGUNGEN VON TRIMETHYLSILYL-M-VERBINDUNGEN

M	(CH ₃) ₃ SiMH ₂	(CH ₃) ₃ SiMD ₂	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ MH	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ MD	[(CH ₃) ₃ Si] ₃ M
N	828 ^a	792 ^b	751	796	757 ^c
P	423	407	431	421	434
As	352		346		352
Sb					319

^a (C₂H₅)₃SiNH₂⁷. ^b (C₂H₅)₃SiND₂⁷. ^c Berechnet unter Berücksichtigung des Entartungsgrades.

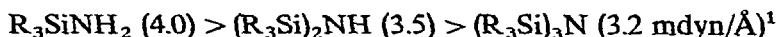
vertretbar, an Stelle der Kraftkonstanten¹¹ in Tabelle 4 direkt die mittleren Valenzschwingungen $\bar{\nu}$ (arithmetisches Mittel) miteinander zu vergleichen.

Diskussion

Aus den von Tabelle 3 auszugsweise wiedergegebenen Schwingungsspektren läßt sich auf Grund der Auswahlregeln folgern, daß alle Si₃M-Verbindungen mit (CH₃)₃Si-Gruppen pyramidal gebaut sind. Die Nachbarschaft von ν_{as} - (bzw. ν_c -) und ν_s (SiM) deutet bei P-, As- und Sb-Verbindung darauf hin, daß der SiMSi-Winkel im Einklang mit den Elektronenbeugungsuntersuchungen an (H₃Si)₃P und (H₃Si)₃As⁴ nahe 90°, dagegen im [(CH₃)₃Si]₃N zwischen Tetraederwinkel und 120° liegen wird. Die Sonderstellung des N geht auch aus den ¹H-KMR-Spektren hervor: chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten fallen aus der Reihe der übrigen Elemente heraus.

Für die P-Verbindungen war auf Grund der ³¹P-kernmagnetischen Resonanzspektren gefolgert worden, daß das P-Atom für seine Bindungen an das Si *p*-Orbitale benutzt⁹. Die Einheitlichkeit aller Spektren läßt für die höheren Homologen den gleichen Bindungstyp erwarten. Im [(CH₃)₃Si]₃N dagegen geht der Stickstoff eine Hybridisierung ein, die zwischen *sp*² und *sp*³ liegt.

Bei gleichbleibender SiM-Kraftkonstanten erwartet man wegen der abnehmenden MH_{3-n}-Masse in der Reihe [(CH₃)₃Si]_nMH_{3-n} mit zunehmendem *n* ein Ansteigen der mittleren SiM-Valenzschwingung. Diese Erwartung wird von den P- und As-Verbindungen (wegen der großen As-Masse muß dieser Effekt sehr klein sein) erfüllt. Der Stickstoff zeigt ein entgegengesetztes Verhalten, das die deutlichen Änderungen der SiN-Kraftkonstanten in der Reihe



widerspiegelt.

Die Anfälligkeit von Struktur und Kraftkonstanten gegenüber Änderungen der Substituenten ist ein typisches Kriterium für Bindungen, die durch π -Anteile variablen Ausmaßes verstärkt sein können. Alle im Rahmen dieser Arbeit berichteten Daten weisen darauf hin, daß SiP, SiAs und vermutlich auch SiSb-Bindungen frei von

π -Anteilen sind. Dies soll noch durch einen Vergleich der mittleren SiM-Valenzschwingungen der $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{M}^3$ - und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{M}$ -Verbindungen belegt werden:

M	$\bar{\nu}[(\text{H}_3\text{Si})_3\text{M}]$	$\bar{\nu}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{M}$
N	823	757
P	441	434
As	357	352
Sb	309	319

Der hier nur qualitativ geführte Nachweis, daß SiP-, SiAs- und SiSb-Bindungen ihre Eigenschaften weitgehend unabhängig von den Si-Liganden beibehalten, wird durch die Berechnungen der Kraftkonstanten¹¹ gestützt.

EXPERIMENTELLES

Substanzen

Tris(trimethylsilyl)phosphin (I). Diese Verbindung wurde analog Ref. 5 aus Li_3P , das durch Einleiten eines Überschusses von PH_3 (aus Ca_3P_2 und HCl) in 1 Mol LiC_4H_9 in 500 ml Äther dargestellt wurde, durch Zugabe von 1 Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Erhitzen am Rückfluß bis zur Entfärbung des Niederschlages, Filtration, Abziehen des Äthers und Vakuumdestillation erhalten. Daneben wurden 2–3 ml (II) isoliert.

Bis(trimethylsilyl)phosphin (II) und Bis(trimethylsilyl)phosphin- d_1 (III). Zu einer Lösung von 0.1 Mol (I) in 50 ml THF wurden 0.05 Mol H_2O (D_2O) in 50 ml THF zugeotropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Ausbeute 71%.

(II) reagiert mit stöchiometrischen Mengen LiC_4H_9 in Petroläther zu einem weißen, nicht flüchtigen, in "Diglyme" löslichen Niederschlag, vermutlich $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PLi}$, der mit D_2O in "Diglyme" zu (III) bzw. (V) zersetzt werden kann.

(Trimethylsilyl)phosphin (IV) und (Trimethylsilyl)phosphin- d_2 (V). (I) (0.1 Mol) in 50 ml "Diglyme" wurde mit einer Lösung von 0.1 Mol H_2O (D_2O) in 50 ml "Diglyme" versetzt und nach Beendigung der exothermen Reaktion unter Normaldruck über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Ausbeute 30–40% an (IV) bzw. (V); daneben (I), (II) [bzw. (III)] und PH_3 bzw. PD_3 .

Tris(trimethylsilyl)arsin (VI). Diese Verbindung erhielten wir analog (I) aus Li_3As (aus $\text{Zn}_3\text{As}_2 + 30\%$ ig. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3$, Einleiten in 1 Mol LiC_4H_9 in Äther, brauner Niederschlag) und 1 Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 500 ml Äther durch 60 Std. Stehenlassen bei Raumtemperatur (Entfärbung des Niederschlages) mit 76% Ausbeute; daneben 1–3 ml (VII).

Bis(trimethylsilyl)arsin (VII). (VI) (0.1 Mol) in 50 ml THF wurde mit 0.05 Mol H_2O in 50 ml THF versetzt und analog (II) aufgearbeitet. Ausbeute 70%; daneben unumgesetztes (VI) und AsH_3 . (Gef.: C, 32.76; H, 8.92. $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{AsSi}_2$ ber.: C, 32.41; H, 8.62%.)

(Trimethylsilyl)arsin (VIII). (VII) (0.25 Mol) in 100 ml Äther wurde mit 0.5 Mol CH_3OH versetzt, 2 Std. unter Rückfluß erhitzt und über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Ausbeute 15–18 g (25–30%) (VIII), daneben $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, CH_3OH und (VII). (Gef.: C, 24.24; H, 7.52. $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{AsSi}$ ber.: C, 24.11; H, 7.42%.)

Tris(trimethylsilyl)stibin (IX). Diese Verbindung haben wir analog Ref. 8 mit Ausbeuten zwischen 70 und 80% erhalten. Es bildet bei der Reaktion mit H_2O in homogener Phase SbH_3 , das in pyrophores Sb und H_2 zerfällt, sowie SbH -haltige Produkte, die sich schnell zersetzen. Daneben wird unumgesetztes (IX) zurückgewonnen.

Spektren

1H -KMR. Varian A 60. Reinsubstanzen mit Cyclohexan als innerem Standard.

IR. Beckman IR 11 und IR 12; $4000-70\text{ cm}^{-1}$; Reinsubstanzen bei Schichtdicken bis zu 1 mm; KBr/CsBr/Polyäthylenfenster.

Raman. Cary 81; 7 mm-Rohre, Anregung mit Hg 4358 Å. Polarisationszustände qualitativ nach der incident-light-Methode. Zuverlässigkeit aller Wellenzahlen aus Tabelle 3 $\pm 1-2\text{ cm}^{-1}$. Einzelheiten s. Ref. 11.

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. CORDES, Braunschweig, für die Erlaubnis zur Benutzung des Raman-Gerätes, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 H. BÜRGER, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 9 (1967) 1; H. BÜRGER, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 869.
- 2 G. DAVIDSON, E. A. V. ERSWORTH, G. M. SHELDRIK UND L. A. WOODWARD, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 67.
- 3 G. DAVIDSON, L. A. WOODWARD, E. A. V. ERSWORTH UND G. M. SHELDRIK, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 2609.
- 4 B. BEAGLEY, A. G. ROBIETTE UND G. M. SHELDRIK, *Chem. Commun.*, (1967) 601.
- 5 G. W. PARSHALL UND R. V. LINDSEY, JR., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 6273.
- 6 A. B. BRUKER, L. D. BALASHOVA UND L. Z. SOBOROVSKII, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 135 (1960) 843; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 13301.
- 7 H. BÜRGER, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1 (1965) 11.
- 8 E. AMBERGER UND R. W. SALAZAR, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 111.
- 9 E. FLUCK, H. BÜRGER UND U. GOETZE, *Z. Naturforsch.*, 22b (1967) 912.
- 10 H. SCHMIDBAUR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336.
- 11 H. BÜRGER, U. GOETZE UND W. SAWODNY, in Vorbereitung.
- 12 J. GOUBEAU UND J. JIMÉNEZ-BARBERÁ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 303 (1960) 217.

J. Organometal. Chem., 12 (1968) 451-457