

DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON BIS(TRI-t-BUTYLSILYL)QUECKSILBER

HARTWIG MÜLLER und LUTZ RÖSCH *

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000
 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135 (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. November 1976)

Summary

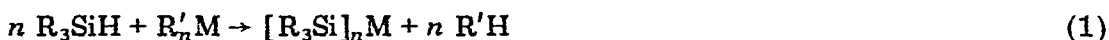
Tri-*t*-butylsilane reacts with di(*t*-butyl)mercury with loss of isobutane and formation of bis(tri-*t*-butylsilyl)mercury. Infrared, Raman, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR spectra are reported and compared with the spectra of bis(tri-*t*-butylsilyl)-cadmium.

Zusammenfassung

Tri-*t*-butylsilan reagiert mit Di(*t*-butyl)quecksilber unter Abspaltung von Isobutan zu Bis(tri-*t*-butylsilyl)quecksilber. Infrarot-, Raman-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren werden mitgeteilt und mit denjenigen von Bis(tri-*t*-butylsilyl)cadmium verglichen.

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Metallierungsreaktionen an Silanen mit Hilfe der Vyazankin'schen Hydridmethode [1], nach Gl. 1 wählten wir als



(R = Et, Ph und R' = Et, Ph, *t*-Bu; M = Hauptgruppenmetall)

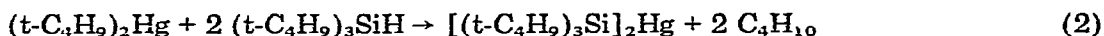
einen Ausgangspunkt für die Synthese von Silylmetallverbindungen auch das erst seit kurzem bekannte Tri-*t*-butylsilan [2]. Dieses Triorganosilan zeichnet sich durch eine Reihe von Vorzügen gegenüber den bisher für diesen Syntheseweg benutzten Triäthyl- und Triphenylsilan [3] aus, die insbesondere die Isolierbarkeit und Stabilität der entstehenden Verbindungen betreffen. So ist die kürzlich von uns dargestellte erste Verbindung mit Tri-*t*-butylsilyl-Substituenten, das Bis(tri-*t*-butylsilyl)cadmium [4] im Vergleich zur Ausgangsverbindung Di-

äthylcadmium bemerkenswert stabil und lässt sich durch Umkristallisieren aus Benzol leicht reinigen.

Wir untersuchten nunmehr, ob mit Hilfe der Hydridmethode noch weitere Metallsilyle mit dem äusserst sperrigen Tri-*t*-butylsilylrest darstellbar sind.

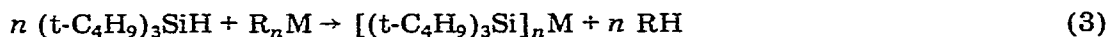
Ergebnisse und Diskussion

Setzt man Tri-*t*-butylsilan und Di(*t*-butyl)quecksilber im molaren Verhältnis von 2 : 1 miteinander um, so bildet sich nach Gl. 2 Bis(tri-*t*-butylsilyl)queck-



silber und Isobutan wird abgespalten. Im Gegensatz zu den bisher berichteten Synthesen mit Triäthylsilan und Triphenylsilan [3] beginnt die Reaktion bereits bei 70° C und verläuft in befriedigender Schnelligkeit bei ca. 85° C. Nach 24 Stunden haben sich 70% der errechneten Menge Isobutan abgeschieden.

Zweifelsohne wird der rasche Verlauf der Reaktion durch die exponierte Stellung des Silanwasserstoffs im Tri-*t*-butylsilan begünstigt, der durch den induktiven Effekt der neun β -ständigen Methylgruppen negativ polarisiert ist [5]. Die so entstandene Silylquecksilberverbindung lässt sich im Hochvakuum bei 10⁻⁵ mbar leicht von nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen trennen und verbleibt als Rückstand im Kolben. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man grüne Kristalle, die im Vergleich zu anderen Silylquecksilberverbindungen bemerkenswert stabil sind. Während sich z.B. Bis(trimethylsilyl)quecksilber bei Zutritt von Luft augenblicklich (in reiner Form unter Selbstentzündung) zersetzt, ist Bis(tri-*t*-butylsilyl)quecksilber unter denselben Bedingungen kurzzeitig beständig. Dieses Verhalten dürfte weitgehend auf die Abschirmung durch die sperrigen *t*-Butylgruppen am Silicium zurückzuführen sein. Untersuchungen, gemäss Gl. 3 analoge Silylverbindungen von Magnesium, Aluminium



(M = Mg, R = Et, $n = 2$; M = Al, R = Et, *t*-Bu, $n = 3$; M = Zn, R = Et, *t*-Bu, $n = 2$)

oder Zink darzustellen, führten zu keinem Erfolg. Selbst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen konnte keine Reaktion nach Gl. 3 beobachtet werden. Der Grund hierfür dürfte in dem grossen Raumbedarf der Tri-*t*-butylsilyl-Substituenten zu suchen sein. Röntgenstrukturuntersuchungen an Tri-*t*-butylphosphin-Komplexen zeigten, dass bei diesem Phosphin die *t*-Butylgruppen über die Ebene des Phosphors hinausreichen [6], analoges kann man für das ähnlich gebaute Tri-*t*-butylsilan annehmen. Dies hat zur Folge, dass bei Verbindungen vom Typ $[(t-Bu)_3Si]_nM$ mit kleinem Zentralatom M die Silylgruppen nicht soweit einander genähert werden können, als dass noch eine Bindung zwischen Metall und Silicium zustande käme. Erst bei grossen Zentralatomen wie Cadmium und Quecksilber sind die Silylgruppen weit genug voneinander entfernt.

Spektroskopische Untersuchungen

(a) Schwingungsspektren

Die IR-Spektren von Bis(tri-*t*-butylsilyl)cadmium und -quecksilber wurden

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN (IR^a, Raman^b (cm⁻¹)) DER TRI-t-BUTYLSILYLVERBINDUNGEN

Intensitäten: s = stark, vs = sehr stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, Sch = Schulter. Werte in Klammern: geschätzte Intensitäten.

(t-C ₄ H ₉) ₃ SiH		[(t-C ₄ H ₉) ₃ Si] ₂ Cd		[(t-C ₄ H ₉) ₃ Si] ₂ Hg		Zuordnung
IR	R	IR	R	IR	R	
	2995(1)					} ν _{as} (CH ₃) und ν _s (CH ₃)
	2980(1)				2980(0)	
	2940(2)		2971(0)			
	2890(3)		2905(Sch)			
	2861(5)		2880(0)		2885(0)	
	2795(0)		2852(1)		2850(1)	
	2773(0)					
	2705(0)					
2080s	2083(2)					
	1470(1)		1471(1)		1469(0)	
	1448(1)		1445(0)		1459(0)	
		1260w		1260m-w	1443(0)	
1195w	1199(4)					
1180w			1180(4)	1182(Sch)	1184(2)	
		1171m		1175m-w		
		1021m		1089br		
1012s	1012(0)	1010s	1014(0)	1011s-m	1013(0)	
	1000(0)	1004(Sch)		1003(Sch)		
936	935(1)					
930m		930m	930(2)	930m	932(1)	} ν _s (CC ₃) δ(CSiH) ν _{as} (SiC ₃) ν _s (SiC ₃) } δ _{as} (CC ₃) } δ, ρ(CC ₃) } δ _s (SiC ₃) δ _{as} (SiC ₃) ν(CdSi, HgSi)
820s	820(4)	812s	812(4)	815s	816(2)	
800vs	801(0)					
700vw		620m				
605m	608(0)	599s	595(1)	601s	600(0)	
		577w				
562w	567(10)		560(2)	560m	563(1)	
		486m	490(3)	489m	494(2)	
473m		450m		453m		
449m	399(0)	405m	410(1)	408w	408(0)	
370w	370(0)	380w		380w		
		340w	366(1)		372(0)	
	282(3)		283(2)		287(1)	
	240(1)				232(0)	
		202m	202(2)	202m	202(2)	
	175(1)		184(Sch)		186(0)	
			95(10)		101(10)	
					59(2)	

^a Perkin-Elmer Spektrophotometer 325. Substanzen in Nujol zwischen CsI-Fenstern, Kapillar. Bereiche der Absorptionen von Nujol sind ausgespart. ^b Raman-Spektrophotometer Cary 82 in Substanz, zur Erregung der Emissionen diente ein Krypton-Laser, Spectra Physics, 647.1 nm.

in Nujolsuspension ($200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), die Ramanspektren in Substanz aufgenommen. Die gefundenen Banden sind in Tabelle 1 aufgeführt und weitgehend zugeordnet. Zum Vergleich ist das IR- und Ramanspektrum von Tri-*t*-butylsilan mit aufgeführt. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den Spektren von Tri-*t*-butylphosphin und anderen *t*-Butylverbindungen [7].

Die Absorptionen der *t*-Butylgruppen haben bei allen Verbindungen nahezu ähnliche Lage und Aussehen und können daher leicht identifiziert werden. Von besonderem Interesse ist die Lage der Silicium—Metall-Valenzschwingung. Bei einer linearen Si—M—Si-Gruppierung, wie man sie hier wohl annehmen kann, ist sowohl im Infrarot- als auch im Ramanspektrum jeweils eine Bande zu erwarten. In den kürzlich veröffentlichten Spektren von Bis(trimethylsilyl)quecksilber [8] tritt die symmetrische Si—Hg-Valenzschwingung (ν_s) im Ramanspektrum bei 312 cm^{-1} auf, die asymmetrische Valenzschwingung (ν_{as}) liegt im IR-Spektrum bei 318 cm^{-1} . Im Falle der Tri-*t*-butylsilylverbindungen sollten diese Valenzschwingungen wegen der höheren Massen bei kleineren Wellenzahlen auftreten. Im IR-Spektrum von Bis(tri-*t*-butylsilyl)quecksilber findet man bei 202 cm^{-1} eine Bande mittlerer Intensität, die der asymmetrischen Valenzschwingung Si—Hg zugeordnet werden kann. Im Ramanspektrum tritt bei nahezu gleicher Wellenzahl die symmetrische Valenzschwingung auf. Der minimale Lageunterschied der beiden Banden kann dadurch erklärt werden, dass durch die grosse Masse des zentralen Quecksilberatoms die Kopplung zwischen den beiden Schwingungen nur gering ist.

Bei der Cadmiumverbindung sollten die entsprechenden Valenzschwingungen auf Grund der kleineren Masse des Zentralatoms bei höheren Wellenzahlen erscheinen. In den Spektren findet man jedoch eine praktisch identische Lage. Ein Grund hierfür könnte sein, dass durch die gegenseitige Abstossung der sperrigen Silylliganden eine Dehnung und damit verbunden eine Schwächung der Silicium—Cadmium-Bindung bewirkt wird. Aufschluss darüber könnte eine Röntgenstrukturanalyse liefern.

(b) Kernresonanzspektren

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Bis(tri-*t*-butylsilyl)cadmium und -quecksilber konnten erwartungsgemäss keine Kopplungssatelliten des Methylprotonenresonanzsignals mit den kernresonanzaktiven Isotopen des Cadmiums (^{111}Cd , $I = \frac{1}{2}$, rel. Häufigkeit 12.86%, ^{113}Cd , $I = \frac{1}{2}$, r.H. 12.34%) und des Quecksilbers (^{199}Hg , $I = \frac{1}{2}$, r.H. 16.86%) gefunden werden. Auch bleibt der Einfluss des an das Silicium gebundenen Metalls auf die Protonenresonanzlage gering, wie der Vergleich mit Tri-*t*-butylsilan zeigt (Tabelle 2).

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR}$ CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER TRI-*t*-BUTYLSILYLVERBINDUNGEN ^a

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)^b$ (ppm)	$\delta(\text{SiH})^b$ (ppm)
$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$	1.2	3.39
$[(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{Si}]_2\text{Cd}$	1.3	
$[(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$	1.39	

^a Aufgenommen in ca. 50%iger Lösung in Hexadeuteriobenzol (XL100). ^b Werte gemessen gegen Benzol, umgerechnet auf TMS.

TABELLE 3

 ^{13}C -NMR CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER TRI-*t*-BUTYLSILYLVERBINDUNGEN ^a

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)^b$ (ppm)	$\delta(\text{C})^b$ (ppm)	$^2J(^{13}\text{C}-\text{M})$ (Hz)	$^3J(^{13}\text{C}-\text{M})$ (Hz)
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₃ SiH	97.06	106.92		
[(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₃ Si] ₂ Cd	95.06	102.58	31.0	11.4
[(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₃ Si] ₂ Hg	94.84	99.40	^c	24.9

^a Aufgenommen in ca. 50%iger Lösung in Hexadeuteriobenzol ¹H-rauschenkoppelt (Varian CFT-20).

^b Werte in ppm gegen C₆D₆, positives Vorzeichen bei Hochfeldverschiebung. ^c Konnte im Spektrum nicht aufgefunden werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist besonders die Resonanzlage der zum Metall β -ständigen tertiären Kohlenstoffe deutlich verschoben. Zusätzlich konnten bei der Cadmiumverbindung anhand der Kopplungssatelliten die Kopplungskonstanten über zwei (2J) und drei (3J) Bindungen gemessen werden. Beim Bis(tri-*t*-butylsilyl)quecksilber konnten nur die Kopplungssatelliten über drei (3J) Bindungen zum Metall gefunden werden (Tabelle 3).

Experimentelles

Es wurde unter strengstem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet. Die Ausgangsverbindungen Tri-*t*-butylsilan [5] und Di-*t*-butylquecksilber [9], sowie Bis(tri-*t*-butylsilyl)cadmium [4] wurden nach bekannten Verfahren hergestellt.

Bis(tri-t-butylsilyl)quecksilber

In einem 25 ml-Kolben mit Argonzuleitung, der über einen Rückflusskühler und Blasenähler mit einer Gasbürette verbunden ist, werden 10.2 mMol (2.04 g) Tri-*t*-butylsilan und 5.1 mMol (1.63 g) Di-*t*-butylquecksilber zusammengegeben. Beim Erhitzen auf 85°C entweichen innerhalb von 24 Stunden 170 ml (ca. 70% d.Th.) Isobutan (IR). Unverbrauchtes Silan lässt sich anschliessend im Hochvakuum bei 2.5×10^{-5} mbar abziehen. Der Rückstand wird mit Benzol aufgenommen und durch Umkristallisieren gereinigt. Man erhält die Verbindung in Form von grünlichen Kristallen. Analyse: Gef.: C, 48.03; H, 9.3; Mol. Masse, 600 (M^+ , massenspektrometrisch). C₂₄H₅₄HgSi₂ ber.: C, 48.08, H, 9.08%, Mol. Masse, 599.452).

Dank

Wir danken Herrn Dr. R. Zeisberg vom Institut für Organische Chemie der TU Berlin für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung, sowie Herrn Prof. H. Schumann für Unterstützung und Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

- 1 N.S. Vyazankin, Organometal. Chem. Rev. A, 3 (1968) 323.
- 2 M.P. Doyle und C.T. West, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 3777.

- 3 N.S. Vyazankin, E.N. Gladyshev, S.P. Korneva, G.A. Razuvaev und E.A. Arkhangel'skaya, Zh. Obshch. Khim., 38 (1968) 1803; R.A. Jackson, Chem. Commun., (1966) 827.
- 4 L. Rösch und H. Müller, Angew. Chem., 88 (1976) 681.
- 5 M. Weidenbruch und W. Peter, Angew. Chem., 87 (1975) 670, Angew. Chem. Lit. Edit., 14 (1975) 642.
- 6 J. Pickardt, L. Rösch und H. Schumann, J. Organometal. Chem. 107 (1976) 241.
- 7 H. Schumann und L. Rösch, Chem. Ber., 107 (1974) 854.
- 8 P. Bleckmann, M. Soliman, K. Reuter und W.P. Neumann, J. Organometal. Chem., 108 (1976) C 18.
- 9 W.P. Neumann und U. Blaukat, Angew. Chem., 81 (1969) 625; Angew. Chem. Lit. Edit., 8 (1969) 611.