

Dodecamethyl-2,3,5,6,7,8-hexasila-diarsa-, -distiba- und -dibismutha-bicyclo[2.2.2]octan

K. Hassler * und S. Seidl

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, Stremayrgasse 16 (Österreich)

(Eingegangen den 14. Dezember 1987)

Abstract

1,2-Dichlorotetramethyldisilane reacts with sodium potassium arsenide, stibide and bismuthide to form the bicyclo[2.2.2]octanes $E(Si_2Me_4)_3E$ ($E = As, Sb, Bi$). The compounds were identified from their ^{29}Si , IR, Raman and mass spectra and by elemental analysis. The vibrational spectra were subjected to normal coordinate analysis.

Zusammenfassung

1,2-Dichlortetramethyldisilan reagiert mit Natrium-Kaliumarsenid,- antimonid und -bismuthid zu den Bicyclo[2.2.2]octanen $E(Si_2Me_4)_3E$ ($E = As, Sb, Bi$). Die Verbindungen werden mittels ^{29}Si , IR, Raman- und Massenspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Schwingungsspektren werden mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse ausgedeutet.

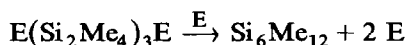
Cyclische oder käfigförmige Silylarsane, Silylstibane oder Silylbismuthane mit endocyclischen ESi-Bindungen sind derzeit kaum bekannt. Als einzige Verbindungen dieser Art sind bisher der Achtring $(Me_2SiAsMe)_4$ [1] sowie Dodecamethylhexasilatetraarsadamantan [2] beschrieben. Kürzlich wurde über die Synthese des 3,5,7-Tris(trimethylsilyl)tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptaarsans $As_7(SiMe_3)_3$, einer Verbindung mit exocyclischen SiAs-Bindungen, berichtet [3]. Verbindungen mit Antimon oder Bismuth sind nicht bekannt.

Wir fanden, dass in Dimethoxyethan aus den Elementen und Na/K-Legierung hergestelltes Na/K-Arsenid, -Antimonid und -Bismuthid [4,5] mit 1,2-Dichlorotetramethyldisilan in überraschend guten Ausbeuten (10–25%) zu den Bicyclo[2.2.2]octanen $E(Si_2Me_4)_3E$ reagiert.



Nach unseren Erfahrungen hängt der Erfolg dieser Reaktion in kritischer Weise von der Güte des Natrium-Kalium-Arsenids, -Antimonids bzw. -Bismuthids ab. Bereits

Spuren der metallischen Elemente katalysieren offenbar die Zersetzung der Käfige zu Dodekamethylcyclohexasilan und den Elementen.



Es ist daher wichtig, auf vollständige Umsetzung der Elemente mit der Alkalimetalllegierung zu achten. Um die von Becker [4,5] angegebenen langen Reaktionszeiten zu vermeiden, können zwei Strategien angewendet werden.

1. Verwendung eines grossen Überschusses von Na/K-Legierung, der nach erfolgter Reaktion durch Amalgamieren mit Hg vom gebildeten $\text{Na}_3\text{E}/\text{K}_3\text{E}$ abgetrennt werden kann.

2. Die Verwendung eines Ultraschall-Tauchschwingers erlaubt sowohl eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeiten ($\text{Na}_3\text{As}/\text{K}_3\text{As}$: 36 h; $\text{Na}_3\text{Sb}/\text{K}_3\text{Sb}$: 2 d; $\text{Na}_3\text{Bi}/\text{K}_3\text{Bi}$: 3 d) als auch eine vollständige Umsetzung der Elemente E mit der Na/K-Legierung. Aus dem Verschwinden der Legierung kann zudem auf den Fortgang der Reaktion geschlossen werden, so dass wir dem Ultraschallverfahren den Vorzug gaben.

Experimentelles

Darstellung von Na / K-Arsenid, -Antimonid und -Bismuthid

Die in einer Kugelmühle unter Argon sorgfältig vermahlene Elemente werden in DME suspendiert. Dann tropft man in der Siedehitze langsam die dreifache molare Menge an Na/K-Legierung [4,5] zu. Zur Beschleunigung und Vervollständigung der Reaktion beschallt man die Suspension mit einem Ultraschall-Tauchschwinger Sonopuls SD 9 der Fa. Bandelin.

Dodecamethyl-2,3,5,6,7,8 hexasiladiarsabicyclo[2.2.2]octan

Zu 20 g (107 mmol) 1,2-Dichlortetramethyldisilan, gelöst in 100 ml DME, wird bei 0 °C unter Rühren langsam eine Suspension von $\text{K}_3\text{As}/\text{Na}_3\text{As}$ (bereitet aus 5.33 g (71 mmol) As) zugegeben. Man kocht noch etwa 6–8 h unter Rückfluss und filtriert heiss. Nach mehrmaligem Auswaschen des Niederschlages mit DME entfernt man das Lösungsmittel i.V. Aus dem zurückbleibenden gelblichen Öl fallen bei –18 °C orangefarbene Kristalle aus, die zur weiteren Reinigung sublimiert wurden (100–110 °C/0.05 Torr). Man erhält etwa 4 g (22% d.Th.) leichtgelbliche Kristalle von $\text{As}_2(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3$, die unter Lichtausschluss bei –80 °C mehrere Wochen haltbar sind. Das Massenspektrum weist bei $m/e = 497.0\text{--}503.9$ das Molekülion auf, im ^{29}Si -NMR findet sich ein Singulett bei $\delta = 24.3$ ppm (gegen TMS). Bereits vor dem Schmelzpunkt tritt Zersetzung ein.

Elementaranalyse: Gef.: C, 28.16; H, 7.19. $\text{As}_2\text{Si}_6\text{C}_{12}\text{H}_{36}$: C, 28.90; H, 7.28%.

Dodecamethyl-2,3,5,6,7,8-hexasiladistibabicyclo[2.2.2]octan

Zu 20 g (107 mmol) 1,2-Dichlortetramethyldisilan in 100 ml n-Hexan tropft man unter Rühren bei 0 °C eine Suspension von $\text{Na}_3\text{Sb}/\text{K}_3\text{Sb}$ in n-Hexan (bereitet aus 8.64 g Sb (71 mmol)). Danach kocht man einige Stunden unter Rückfluss und filtriert heiss. Es ist darauf zu achten, dass kein unumgesetztes Antimon-Pulver ins Filtrat gelangt, um eine schnelle Zersetzung des Käfigs zu vermeiden. Ein Grossteil des Lösungsmittels wird im Vakuum entfernt. Aus der eingedampften Lösung fällt bei –80 °C $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Sb}$ in Form farbloser bis leicht gelblicher Kristalle aus. Bei

–80°C sind nach 2–3 Tagen erste Zersetzungserscheinungen bemerkbar (Graufärbung), bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden. Die Ausbeute beträgt etwa 3–4 g (14–19%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 24.32; H, 4.78. $\text{Sb}_2\text{Si}_6\text{C}_{12}\text{H}_{36}$: C, 24.33; H, 4.73%. Im Massenspektrum findet sich das Molekülion bei $m/e = 589.8\text{--}598.9$, wegen der kurzen Halbwertszeit der Substanz konnten wir kein ^{29}Si -Spektrum erhalten. Bereits vor dem Schmelzpunkt tritt Zersetzung ein.

Dodecamethyl-2,3,5,6,7,8-hexasiladibismuthabicyclo[2.2.2]octan

20 g (107 mmol) 1,2-Dichlortetramethyldisilan werden wie oben beschrieben mit der äquivalenten Menge an $\text{Na}_3\text{Bi}/\text{K}_3\text{Bi}$ (aus 14.8 g (71 mmol) Bi) umgesetzt. Man filtriert heiss und engt das Filtrat i.V. ein. Bei –80°C fällt $\text{Bi}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Bi}$ in Form gelblicher Kristalle aus. Die Ausbeute beträgt etwa 3–5 g (11–18%). Das Molekülion tritt bei $m/e = 766.1\text{--}774.1$ auf. Bei –80°C zersetzt sich der Käfig innerhalb von 24 h vollständig, bei Raumtemperatur innerhalb ein bis 2 h. Es kann daher kein Schmelzpunkt angegeben werden, auch ^{29}Si -Daten sind nicht verfügbar.

Elementaranalyse: Gef.: C, 18.68; H, 4.78. $\text{Bi}_2\text{Si}_6\text{C}_{12}\text{H}_{36}$: C, 18.79; H, 4.73%.

Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse

Während wir von allen Verbindungen die IR-Spektren aufnehmen konnten, war dies bei den Raman-Spektren nicht möglich. Sowohl der Antimon- als auch der Bismuth-Käfig zersetzten sich unter Lichteinfluss so schnell, dass stets metallisches

Tabelle 1

Infrarot- und Ramanspektren (cm^{-1}) der Käfige $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{E}$ im Bereich $< 900 \text{ cm}^{-1}$

$\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{P}$		$\text{As}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{As}$		$\text{Sb}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Sb}$		$\text{Bi}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Bi}$	
IR(s)	Ra(s)	IR(s)	Ra(s)	IR(s)	Ra(s)	IR(s)	Ra(s)
835s	840vvw	835s	843vvw	835vs		835s	
810vs	815vvw	800vs	806vvw	800vvs		800vs	
790vs	794vvw	780sh		780sh		775s	
750sh	750mw		750vw	750w		755sh	
729m	729sh	720s	731vw	730m		728m	
688m	685sh	685m	683m	687m		687m	
658vs	665s	650vs	662s	648s	650vs	650s	
640sh	642sh	635sh	639sh	635sh		635sh	
620w							
495vs	492w	450s		442vs		435s	
480sh			435w				
455m		365s	355vw	348vs		330s	
	445mw	343w					
409vs							
366s			300s		275s		
	320vvs	300s		275vs		260ms	
300w							
275mw							
	226m		235w				
	216m		212m				
	170vs		175vs				
	150vvs		139m				
	112m		115sh				

Sb oder Bi zugegen waren und eine Messung unmöglich machten (für $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Sb}$ konnten wir gerade noch die zwei stärksten Ra-Linien auffinden). Die folgende Tabelle 1 fasst die gemessenen Spektren zusammen, wobei auch jene des Phosphorderivates $\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{P}$ [6] miteinbezogen sind.

Die Spektren lassen sich zwanglos in mehrere Bereiche trennen. Diese sind energetisch so weit getrennt, dass kinetische Kopplungen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Zwischen 850 und 750 cm^{-1} liegen die ρ -Methylschwingungen, an die sich langwellig der Bereich der SiC-Valenzschwingungen anschliesst ($620\text{--}720\text{ cm}^{-1}$). Besonders interessant und aussagekräftig ist aber der Bereich der SiE- und SiSi-Valenzschwingungen ($500\text{--}250\text{ cm}^{-1}$), auf den zu niedrigeren Frequenzen hin die SiC-Deformationen folgen. Das Bicyclo[2.2.2]octan kann D_{3h} -Symmetrie aufweisen, wenn der Torsionswinkel ESiSiE null ist. Dies bedingt, dass die vier Methylgruppen einer Si_2Me_4 -Einheit sich in einer eclipsed Stellung gegenüberstehen. Diese Torsionsspannung kann teilweise durch eine Rotation um die SiSi-Bindung abgebaut werden, so dass ein verzerrter (und chiraler) Käfig mit D_3 -Symmetrie vorliegt.

In Bicyclo[2.2.2]octan C_8H_{14} selbst liegt die Potentialschwelle für diese Torsion erstaunlich niedrig (etwa 0.4 kJ mol^{-1} [7]), so dass bei den SiP, SiAs, SiSb und SiBi-Käfigen mit vergleichbar niedrigen oder sogar noch kleineren Barrieren gerechnet werden kann. Es ist aber wahrscheinlich, dass (ähnlich wie im Zinnderivat $\text{P}(\text{Sn}_2\text{Me}_4)_3\text{P}$ [8]) Packungseffekte im Festkörper eine verdrillte Struktur bedingen, während im gelösten Zustand ein schneller Übergang zwischen den twist Formen erfolgt. Führt man für das $\text{E}(\text{Si-Si})_3\text{E}$ -Gerüst eine Symmetrieanalyse der SiSi- und SiE-Valenzschwingungen nach den Abzähl- und Auswahlregeln durch, so erhält man für D_{3h} -bzw. D_3 -Symmetrie folgendes Ergebnis:

$$12D_{3h} = 2 A_1'(\text{Ra}) + 2 E'(\text{Ra}, \text{IR}) + A''(\text{IR}) + E''(\text{Ra})$$

$$12D_3 = 2 A_1(\text{Ra}) + A_2(\text{IR}) + 3E(\text{IR}, \text{Ra})$$

Für die unverzerrte D_{3h} -Struktur erwartet man daher drei IR-Absorptionen bei zwei IR/Ra-Koinzidenzen, bei Vorliegen von D_3 -Symmetrie vier IR-Linien bei drei Koinzidenzen. Die IR-Spektren des Phosphor- wie auch des Arsen-Käfigs weisen auf D_3 -Symmetrie hin, während $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Sb}$ und $\text{Bi}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Bi}$ genau die drei von D_{3h} -Symmetrie geforderten Banden aufweisen. Gerade bei den schweren Elementen der V. Hauptgruppe sollten aber $\nu_s\text{ESi}_3$ und $\nu_{as}\text{ESi}_3$ nur geringfügige Frequenzunterschiede aufweisen, so dass die Spektren des Antimon- und Bismuth-Käfigs auch mit D_3 -Symmetrie verträglich sind. Eine Normalkoordinatenanalyse (NCA) sollte weitergehende Aussagen erlauben. Wir führten daher sowohl für D_{3h} - als auch für D_3 -Symmetrie eine NCA mit folgenden geometrischen Daten durch (pm): $r(\text{SiSi})$ 232, $r(\text{SiP})$ 225, $r(\text{SiAs})$ 235, $r(\text{SiSb})$ 256, $r(\text{SiSbBi})$ 260; SiESi 95° ; Torsionswinkel ESiSiE 0° für D_{3h} , 20° für D_3 -Symmetrie.

Da uns sowohl CH- als auch SiC-Valenzkraft- und Deformationskonstanten nicht interessierten, ersetzten wir die Methylgruppe durch einen Massenpunkt ($m = 15$) und übertrugen das Kraftfeld für die SiC_2 -Gruppe von geeigneten Verbindungen (z.B. Me_2SiX_2 [9] oder $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_3$ [10]) auf die Käfigmoleküle. Im einzelnen waren dies (N/m, Deformationskonstanten normiert auf $r(\text{SiC})$): $F(\nu_s\text{SiC}_2)$ 280, $F(\nu_{as}\text{SiC}_2)$ 270, $F(\delta_s\text{SiC}_2)$ 21, $F(\rho\text{SiC}_2)$ 17, $F(\gamma\text{SiC}_2)$ 15, $F(\tau\text{SiC}_2)$ 16, $F(\nu_s\text{SiC}_2/\nu_s\text{SiC}_2) - 10$, $F(\nu\text{SiSi}/\nu_s\text{SiC}_2) 10$.

Während weiterhin alle Symmetriekraftkonstanten, deren zugehöriges G-Element verschwand, zu Null gesetzt wurden (entfernte Wechselwirkungen), wurden die

Tabelle 2

Berechnete und gemessene Grundschnwingungen (cm^{-1}) des Hexasiladiphospha-, diarsa-, distiba- und dibismutha[2.2.2]octangerüstes

Rasse	Schwingung	P		As		Sb		Bi	
		ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.
A ₁ (Ra)	$\nu_s(\text{ESi}_3)$	326	320	289	300	286	275	283	–
	$\nu(\text{SiSi})$	502	492	454	435	444	–	437	–
A ₂ (IR)	$\nu_s(\text{ESi}_3)$	417	409	357	365	339	348	323	330
E	$\nu_{as}(\text{ESi}_3)$	442	455	370	365	347	348	333	330
	$\nu_{as}(\text{ESi}_3)$	509	495	473	450	462	442	456	435
	$\nu(\text{SiSi})$	338	366	281	300	276	275	274	260

Kraftkonstanten des ESi_6E -Gerüstes iterativ so lange verfeinert, bis die berechneten mit den beobachteten SiSi- und SiE-Valenzschwingungen innerhalb vernünftiger Grenzen ($\approx \pm 5\%$) übereinstimmen.

Die Normalkoordinatenanalysen zeigen klar, dass die Spektren des $\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{P}$ nur mit D_3 -Symmetrie interpretiert werden können. (Bei Annahme von D_{3h} -Symmetrie müsste die sehr starke IR-Bande bei 409 cm^{-1} als Kombinationston angesehen werden). Die Spektren der Arsen-, Antimon- und Bismuthverbindungen können sowohl mit D_{3h} als auch D_3 -Symmetrie interpretiert werden, hier erlaubt auch die NCA keine eindeutige Aussage.

Die folgende Tabelle 2 gibt die mit D_3 -Symmetrie berechneten und gemessenen Grundschnwingungen des $\text{E}(\text{SiSi})_3\text{E}$ -Gerüstes wieder, die berechneten SiE-Valenzkraftkonstanten sind (N/m): SiP 170, SiAs 147, SiSb 137, SiBi 127.

Sie sind deutlich niedriger als die nach Siebert [11] berechneten Einfachbindungskraftkonstanten. Gegenüber den Tris(trimethylsilyl)-Verbindungen $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ [12,13] ist $f(\text{SiE})$ geringfügig erniedrigt.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für Unterstützung mit Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P 5669.

Literatur

- 1 E.W. Abel und J.P. Crow, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) 337.
- 2 G. Becker, G. Gutekunst und H.J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 462 (1980) 113.
- 3 H.G. von Schnering, D. Fenske, W. Höhle, M. Binnewies und K. Peters, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 755.
- 4 G. Becker und W. Hölderich, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2484.
- 5 G. Becker und M. Rössler, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 91.
- 6 K. Hassler, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C31.
- 7 Vgl. z.B. D.G. Lister, J.N. Macdonald and N.L. Owen, *Internal Rotation and Inversion*, Academic Press, London, 1978.
- 8 M. Dräger und B. Mathiasch, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1079.
- 9 K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, 37A (1981) 511.
- 10 K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, 40A (1984) 775.
- 11 H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 273 (1953) 170.
- 12 K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 115 (1984) 713.
- 13 H. Bürger und U. Goetze, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 671.