

Silylamido-Derivate von Eisen und Kobalt¹

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
32. Mitt.²

Von

H. Bürger und **U. Wannagat**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 31. August 1963)

FeCl₃ und CoCl₂ reagieren mit NaN[Si(CH₃)₃]₂ zu grün gefärbten, sublimierbaren bzw. destillierbaren monomeren Disilylmetallamiden der Zusammensetzung Fe{N[Si(CH₃)₃]₂}₃ (I) und Co{N[Si(CH₃)₃]₂}₂ (II). Die Verbindungen lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln und addieren keine weiteren Liganden.

1. Einführung

Nachdem sich die Reaktion von Alkali-bis-(silyl)-amiden³ mit Elementhalogeniden El—X nach



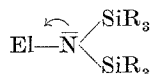
bei einer ganzen Reihe von Nichtmetallhalogeniden (El = C, Si, S, P, Halogene) als bequeme Methode zum Aufbau einer Element—Stickstoff-Bindung bewährt hatte, interessierte uns die Umsetzung mit Metall-, besonders Übergangsmetallhalogeniden, da wir nach dieser Methode flüchtige Metall—Stickstoff-Verbindungen darzustellen hofften. Diese Verbindungen erschienen uns besonders im Hinblick auf ihre Koordinationseigenschaften untersuchenswert, da wir an ihnen überprüfen wollten,

¹ Gleichzeitig 5. Mitt. über silylsubstituierte Metallamide; 1. Mitt.: U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961); 2. Mitt.: U. Wannagat und H. Kuckertz, Angew. Chem. **75**, 95 (1963); 3. Mitt.: J. Pump, E. G. Rochow und U. Wannagat, Angew. Chem. **75**, 374 (1963); 4. Mitt.: H. Bürger und U. Wannagat, Mh. Chem. **94**, 761 (1963).

² 31. Mitt.: H. Bürger und U. Wannagat, Mh. Chem. **94**, 761 (1963).

³ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

wie weit hierin der kovalent gebundenen $(\text{SiR}_3)_2\text{N}$ -Gruppe zusätzliche Eigenschaften als Lewis-Base zukommen:



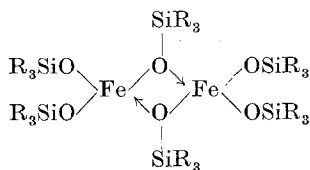
Im Falle der monomeren silylsubstituierten Titanamide⁴ konnten wir zeigen, daß bereits nach Einbau *einer* $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppe eine Trialkoxytitan-Verbindung mit Lewis-Basen wie Pyridin nicht mehr reagiert.

Das Ziel der Untersuchungen, über die wir an dieser Stelle berichten möchten, war es, Silylamido-Verbindungen von Eisen und Kobalt darzustellen und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften besonders im Hinblick auf ihre Komplex-Bildung mit Lewis-Basen zu untersuchen.

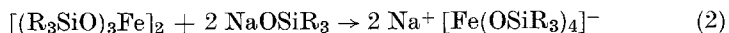
2. Siloxy- und Silylamino-Verbindungen von Übergangsmetallen der ersten Periode

Während Siloxy-Verbindungen der Elemente Ti^5 , V^6 , Cr^7 und Fe^8 schon seit längerem bekannt sind, wurden Untersuchungen an Silylamiden von Übergangsmetallen der ersten Periode erst vor kurzem aufgenommen. Die dargestellten Titan-⁴ und Vanadium-⁹bis-(silyl)-amide zeichnen sich durch hohe Hydrolyseempfindlichkeit und geringe thermische Stabilität aus und stehen besonders mit der letzteren Eigenschaft im Gegensatz zu den thermisch bisweilen sehr stabilen Siloxy-Verbindungen analoger Zusammensetzung.

Das aus FeCl_3 und NaOSiR_3 zugängliche Tris-(trimethylsiloxy)-eisen⁸ stabilisiert sich über einen dimeren Koordinationskomplex



und bildet mit weiterem Silanolat nach



⁴ H. Bürger und U. Wannagat, Mh. Chem. **94**, 761 (1963).

⁵ Z. B. D. C. Bradley und I. M. Thomas, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3404.

⁶ M. Schmidt und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **71**, 220 (1959). M. M. Chamberlain, G. A. Jabs und W. W. Wayland, J. org. Chemistry **27**, 3321 (1962).

⁷ M. Schmidt und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **70**, 704 (1958).

⁸ H. Schmidbaur und M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3600 (1963).

⁹ H. Bürger, O. Smrekar und U. Wannagat (unveröffentlicht).

ein Anion mit vierbindigem Eisen. 3 Siloxy-Gruppen reichen somit nicht aus, das zentrale Eisenatom auch koordinativ abzusättigen.

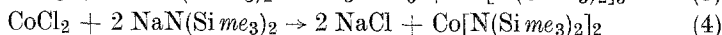
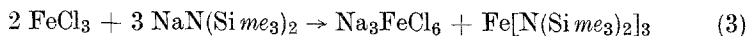
3. Die Reaktion von $\text{NaN}(\text{Si me}_3)_2^*$ mit Eisen(III)- und Kobalt(II)-chlorid

Als Ausgangssubstanzen für eine Synthese nach (1) erschienen uns wasserfreies FeCl_3 und CoCl_2 geeignet, da diese in einigen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Während sich FeCl_3 sowohl in Äther als auch in Petroläther und Toluol bereits bei 0° in exothermer Reaktion mit $\text{NaN}(\text{Si me}_3)_2$ umsetzte, waren Versuche mit CoCl_2 in Petroläther und Toluol erfolglos. Auch bei längerem Erhitzen blieb nur oberflächlich angegriffenes, schwarz verfärbtes CoCl_2 zurück. Da wir den Mißerfolg auf die fehlende Löslichkeit in Benzin und Toluol zurückführten, wählten wir als Lösungsmittel Tetrahydrofuran (*THF*), in dem CoCl_2 als Addukt $\text{CoCl}_2 \cdot 1,5 \text{ THF}$ ¹⁰ in Lösung geht.

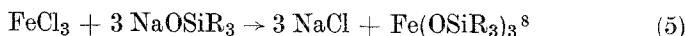
Tatsächlich reagierten $\text{CoCl}_2 \cdot 1,5 \text{ THF}$ und $\text{NaN}(\text{Si me}_3)_2$, das mit *THF* ebenfalls ein Addukt bildet³, spontan miteinander und bildeten eine tiefschwarze Lösung.

Für die genaue Stöchiometrie der Reaktion (1) mußte sowohl bei der Umsetzung mit FeCl_3 als auch mit CoCl_2 die Weiterreaktion des gebildeten NaCl mit den Ausgangschloriden zu Komplexsalzen wie $\text{Na}[\text{FeCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{FeCl}_6]$ oder $\text{Na}_2[\text{CoCl}_4]$ in Erwägung gezogen werden.

So entsprachen (3) und (4) dem Ablauf:

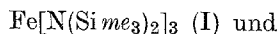


Während sich mit FeCl_3 praktisch die exakte Menge an dunkelbraunem Na_3FeCl_6 isolieren ließ, wurde beim CoCl_2 nach mehrfachem Auswaschen rein weißes NaCl abgetrennt. Die zu (3) analoge Reaktion (5)



führt, allerdings in ätherischer Lösung, ebenfalls nur zu Natriumchlorid. Wir nehmen an, daß sich in polaren Lösungsmitteln, wie Äther und *THF*, Natriumchlorometallate zu NaCl und einem löslichen Solvat des Schwermetallchlorids zersetzen. So konnten wir z. B. in *THF*-Lösung eine NaCl -Bildung wie bei (6) beobachten, das dabei erwartete $\text{Fe}[\text{N}(\text{Si me}_3)_2]_3$ jedoch nicht isolieren.

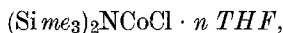
Aus den nach (3) in Toluol oder Benzin und nach (4) in *THF* angesetzten Reaktionen ließen sich nach Abtrennen des Na_3FeCl_6 bzw. NaCl durch Einengen und Kühlen die kristallinen Verbindungen



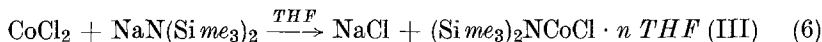
* *me* = Methyl, *THF* = Tetrahydrofuran.

¹⁰ R. J. Kern, J. inorg. Nuclear Chem. **24**, 1105 (1962).

in Form schwarzer Nadelchen isolieren. Bei einer nach (4) durchgeführten Reaktion im Verhältnis 1:1 und mit *THF* als Lösungsmittel schieden sich aus der tiefblauen Lösung stahlblaue Kristalle ab. Den Analysen zufolge handelte es sich um ein *THF*-Addukt der ungefähren Zusammensetzung



das sich beim Reinigen jedoch zersetzte. Als Reaktionsablauf ist hier



wahrscheinlich.

4. Eigenschaften des silylsubstituierten Eisen- und Kobaltamids

Die durch Einengen der toluolischen bzw. *THF*-Lösung in Form schwarzer Nadelchen anfallenden Verbindungen I und II reinigt man am günstigsten durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CCl_4 oder Petroläther und anschließende Sublimation (I) bzw. Destillation (II). Hierbei erhält man Cl- und Na-freie — $\text{NaN}(\text{Si}me_3)_2$ reagiert mit CCl_4 ¹¹ — Substanzen mit folgenden physikalischen Daten:

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der silylierten Eisen- und Kobaltamine

Lfd. Nr.	Verbindung	Sdp.	Torr	Schmp. (korr.)
I	$\text{Fe}[\text{N}(\text{Si}me_3)_2]_3$	130°*	1	135°
II	$\text{Co}[\text{N}(\text{Si}me_3)_2]_2$	101°	0,6	73°

* Unter Sublimation.

I scheidet sich am Kühlfinger in Form dunkelgrüner, spitzer Nadeln ab und hinterläßt aus dem Rohprodukt einen gelbbraunen, sehr voluminösen Rückstand von Fe_2O_3 . Es schmilzt bei 135° zu einer grünen Schmelze.

II geht als grüner Dampf über, der sich als gelbgrüne Flüssigkeit kondensiert und zu langen, giftgrünen Nadeln erstarrt. Schreckt man den Dampf ab, so kondensiert II ähnlich wie I in lindgrünen Nadeln auf dem Kühlfinger. Sowohl II als auch in geringerem Maße I lassen sich nur im Vakuum abgeschmolzen in der grünen Modifikation halten. Bereits bei Berührung mit N_2 verfärben sie sich nach Schwarz. II ist so empfindlich, daß es fast unmöglich ist, Substanzproben zur Analyse einzuwägen. Von O_2 wird II, von H_2O ebenso wie von Alkoholen werden beide Verbindungen sofort zersetzt. Die Eisen-Verbindung verfärbt sich dabei nach Braun, die Kobalt-Verbindung nach Schwarz.

Beide Substanzen lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln. Bei I kann man 2 Klassen von Lösungsmitteln unterscheiden: In CCl_4 , Petrol-

¹¹ H. Kuckertz, Dissertation Aachen 1962.

äther, Cyclohexan, Benzol, Äther und *THF* löst es sich gut und gibt eine tiefgrün gefärbte Lösung; in Pyridin und Acetonitril löst es sich wenig und bildet eine braune Lösung. Feuchtes Aceton zersetzt zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$. II löst sich ohne Adduktbildung mit grünschwarzer Farbe in *THF*, Benzol und Petroläther; weitere Versuche wurden wegen der Hydrolyseempfindlichkeit nicht angestellt.

In ätherischer Lösung liegt I monomer vor; II scheint zumindest im Dampfzustand monomer zu sein, da sein Siedepunkt dem für ein Molekulargewicht von 380 erwarteten entspricht.

Die Eisen-Verbindung bildet weder mit sich selbst noch mit Äthern und Aminen bei Raum-Temperatur beständige Komplexe. Zur genaueren Untersuchung des Verhaltens gegenüber Lewis-Basen wurde sie mit flüssigem NH_3 umgesetzt. Hierbei geht sie oberflächlich in eine blutrote, in NH_3 unlösliche Verbindung über, die bereits bei 0° beim Abpumpen des NH_3 unverändertes I zurückbildet.

Die hohe Empfindlichkeit der Kobalt-Verbindung gegenüber O_2 spricht für ein den Co^{2+} -Komplexen eigenes Bestreben, in Co^{3+} überzugehen. Eine Addition von Lewis-Basen wie *THF* läßt sich bei II nicht beobachten, hingegen wohl bei Disilylamino-kobaltchlorid(III), das wie CoCl_2 selbst ein tiefblaues *THF*-Addukt bildet.

Sowohl I als auch II reagieren nicht mit überschüssiger Natrium-Verbindung. Hierin unterscheiden sich I und II wesentlich vom dimeren Eisen-tris-(trimethylsilanolat). Ein ähnlicher Unterschied besteht auch zwischen monomerem $\text{Al}[\text{N}(\text{Si}\text{me}_3)_2]_3$ ¹² und dem dimeren $\text{Al}(\text{OSi}\text{me}_3)_3$ ¹³.

Für diesen Unterschied lassen sich mehrere Gründe anführen: größere Sperrigkeit der $\text{N}(\text{Si}\text{me}_3)_2$ -Gruppe gegenüber OSime_3 , elektropositiverer Charakter der $\text{N}(\text{Si}\text{me}_3)_2$ -Gruppe, die damit als Ligand zur Bildung eines komplexen Anions weniger geeignet ist, und schließlich die geringere Elektronendichte am Lewis-Base-Atom Stickstoff.

Die ausbleibende Komplexbildung mit Äthern und Aminen spricht jedenfalls für eine „innere“ Komplexbildung mit Hilfe des Stickstoff-Elektronenpaares, das jedoch nicht ganz zur Verfügung steht, da es auch von den beiden Si-Atomen zur Aufrichtung einer partiellen Doppelbindung beansprucht wird und die IR-Spektren eine vollständige Löschung der $\pi\text{—d}\pi$ -Anteile (I , $\nu_{\text{as}} \text{SiNSi}$ 905 cm^{-1}) ausschließen. Ähnlich wie beim Titan⁴ schließen wir auf eine Verteilung des Elektronenpaares nach



auf Eisen- bzw. Kobalt- und Siliciumatome, wobei zur koordinativen Absättigung zumindest 2 $\text{N}(\text{Si}\text{me}_3)_2$ -Gruppen notwendig sind.

¹² J. Pump, E. G. Rochow und U. Wannagat, *Angew. Chem.* **75**, 374 (1963).

¹³ H. Schmidbauer und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **74**, 328 (1962).

Experimenteller Teil

a) Ausgangssubstanzen

Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid wurde nach *Wannagat* und *Niederprüm*², CoCl_2 aus $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und SOCl_2 nach ¹⁴ dargestellt, FeCl_3 stand in ausreichender Reinheit zur Verfügung.

b) Eisen-hexakis-(trimethylsilyl)-triamid (I)

27,5 g (0,15 Mol) $\text{NaN}(\text{Si} \textit{me}_3)_2$, in 150 ml warmem Toluol gelöst, wurden zu einer Suspension von 16 g (0,1 Mol) FeCl_3 in 50 ml Toluol getropft, die exotherme Reaktion durch kurzes Rückflußerhitzen vervollständigt, vom Na_3FeCl_6 unter Stickstoff abfiltriert, im Vak. eingengt und nach Zusatz von 20 ml Petroläther bei -50°I in Form schwarzer Nadelchen auskristallisiert.

Ausb. 13 g (48,5%). Umkristallisieren aus CCl_4 oder Petroläther und anschließende Sublimation (130° Badtemp., 1 Torr) gibt dunkelgrüne, spitze Nadeln vom Schmp. 135° (korr.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{FeN}_3\text{Si}_6$ (537,1). Ber. C 40,25, H 10,13, Fe 10,40, N 7,82, Si 31,38.
Gef. C 39,91, H 9,78, Fe 9,48, N 7,48, Si 29,6.

Mol.-Gew. 510.

IR-Spektrum: 2900 st, 2895 s, 1420 ss, 1250 sst, 905 sst, 840 sst, 790 m, 752 s, 705 m, 665 m.

c) Kobalt-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid (II)

13 g (0,1 Mol) CoCl_2 und 36,6 g (0,2 Mol) $\text{NaN}(\text{Si} \textit{me}_3)_2$ wurden in einem 500 ml-Dreihalskolben trocken gemischt, auf -20° gekühlt, mit 100 ml *THF* übergossen und die exotherme Reaktion durch 6stdg. Rückflußerhitzen vervollständigt. Nach Abfiltrieren des NaCl und Einengen schieden sich beim Kühlen 20 g (53%) sternförmige, schwarze Kristalle ab, die nach Zusatz von 20 ml Petroläther abfiltriert und anschließend aus diesem umkristallisiert wurden.

Ein Teil der Substanz wurde bei $101^\circ/0,6$ Torr in kleine, im Vak. abschmelzbare Röhrechen eindestilliert. II erstarrt zu langen, giftgrünen Nadelchen vom Schmp. 73° (korr.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{CoN}_2\text{Si}_4$ (379,7). Ber. C 37,96, H 9,56, Co 15,52, N 7,38, Si 29,59.
Gef. C 37,67, H 8,94, Co 15,92, N 7,22, Si 25 ± 3 .

d) Analysen

wurden durch die außergewöhnliche Hydrolyseempfindlichkeit, besonders von II, wesentlich erschwert. Fe und Co wurden durch Abrauchen der Na-freien Substanzen mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ bestimmt, der Fe-Wert durch Lösen in HCl und Fällen als Hydroxyd kontrolliert, Co als CoSO_4 ausgewogen und zur Kontrolle zu Co_3O_4 verglüht. C, H, Si und N wurden wie üblich² bestimmt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der deutschen chemischen Industrie für apparative Unterstützung, der Th. Goldschmidt AG., Essen, für die Überlassung von Trimethylchlorsilan sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium an *H. Bürger*.

¹⁴ *G. Brauer*, Handb. Anorgan. Chem., Stuttgart 1962, S. 1320.