

MARGOT BECKE-GOEHRING und HELMUT KRILL

Zur Kenntnis der Chemie der Silazane, III¹⁾

Über die Reaktionen von Silazanen mit Trihalogeniden der 3. und 5. Gruppe

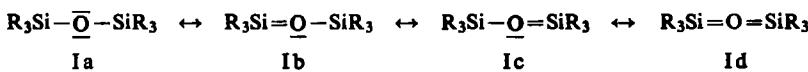
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. Oktober 1960)

Im Gegensatz zu den sekundären Aminen hat Hexamethyldisilazan nur sehr schwache Donatoreigenschaften, die es nicht dazu befähigen, mit den Trihalogeniden der 3. Gruppe Komplexverbindungen zu bilden. Bei der Umsetzung von Hexamethyldisilazan mit Trihalogeniden von Elementen der 3. und 5. Gruppe werden glatt die Trimethylsilazyl-dihalogenide der entsprechenden Elemente erhalten. Der Bildungsmechanismus wird diskutiert.

EMELÉUS und Mitarbeiter²⁾ haben gezeigt, daß Sauerstoff und Schwefel zwar, wenn sie mit Kohlenstoff verbunden sind, starke Elektronendonatoren darstellen, jedoch in Disiloxan, $\text{H}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiH}_3$, und in Disilylsulfid, $\text{H}_3\text{Si}-\text{S}-\text{SiH}_3$, praktisch keinen nucleophilen Charakter mehr besitzen. Auch wenn man den Wasserstoff in diesen Verbindungen ganz oder teilweise durch CH_3 ersetzt, vermögen die substituierten Siloxane und Silylsulfide keine stabilen Komplexverbindungen mit Borhalogeniden als Lewis-Säuren zu geben³⁾. Auch mit Aluminiumchlorid liefert Hexamethyl-disiloxan kein stabiles Addukt⁴⁾. Bei den Umsetzungen wurde vielmehr an Stelle der Komplexverbindung immer Spaltung der Si—O—Si-Bindung und Bildung von Methylsiloxyl-bordichloriden³⁾ bzw. Methylsiloxyl-aluminiumdichloriden⁴⁾ beobachtet.

Das erstaunliche Verhalten der Siloxane gegenüber Lewis-Säuren wird von den Autoren auf die Fähigkeit des Siliciums zurückgeführt, freie d-Orbitale zur Ausbildung einer $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung zwischen Silicium und Sauerstoff zu benutzen⁵⁾:



Nur Ia würde ein beachtenswerter Elektronendonator sein. Bei Vorliegen einer Mesomerie im Sinne der Formeln Ia bis Id müssen die Donatoreigenschaften stark zurücktreten.

¹⁾ II. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING und G. WUNSCH, Chem. Ber. 93, 326 [1960].

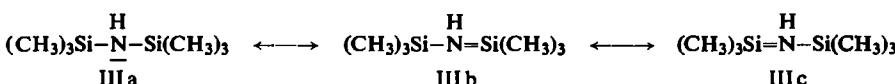
²⁾ H. J. EMELÉUS, A. G. MACDIARMID und A. G. MADDOCK, J. inorg. nucl. Chem. 1, 194 [1955].

³⁾ H. J. EMELÉUS und M. ONYSZCHUK, J. chem. Soc. [London] 1958, 604.

⁴⁾ A. H. COWLEY, F. FAIRBROTHER und N. SCOTT, J. chem. Soc. [London] 1959, 717.

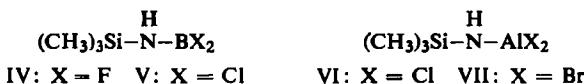
⁵⁾ Vgl. z. B. I. c. 2,3,4), F. G. A. STONE und D. SEYFERTH, J. inorg. nucl. Chem. 1, 112 [1955].

Man sollte Ähnliches beobachten, wenn man Sauerstoff durch die NH-Gruppe ersetzt. Es gibt einige Hinweise darauf, daß ein gewisser Doppelbindungscharakter bei der Bindung zwischen Si und N vorhanden ist⁶⁾, z. B. die Tatsache, daß Trisilylamin (II) eben gebaut⁷⁾ und eine schwache Base ist⁸⁾. Auch hier sollte dann eine p_{π} - d_{π} -Bindung vorliegen. Hexamethyldisilazan wäre dann durch die mesomeren Grenzformeln IIIa bis IIIc zu beschreiben. Die Donatoreigenschaften des Stickstoffs sollten trotz des durch die CH₃-Gruppe verursachten Elektronendrucks in den Silazanen viel geringer sein als in den analogen Aminen.



Nachdem Versuche, aus III und der starken Lewis-Säure SO₃ ein stabiles Addukt herzustellen, fehlgeschlagen waren⁹⁾, untersuchten wir die Umsetzungen von III mit Borhalogeniden und mit Aluminiumchlorid.

Bei keiner dieser Reaktionen konnte ein stabiles Addukt erhalten werden. An Stelle der Komplexverbindungen, die durch Anlagerung der Lewis-Säuren an die Lewis-Base III entstehen sollten, werden in guten Ausbeuten die Verbindungen IV bis VII gebildet.



Die Entstehung der Trimethylsilazan-bor- oder Trimethylsilazan-aluminium-dihalogenide kann man in verschiedener Weise deuten. Weg 1 sieht einen elektrophilen Angriff des Borhalogenids vor. Ein primär gebildetes, instabiles Addukt VIII sollte dann weiter unter heterolytischer Spaltung einer Si-N-Bindung reagieren können. Weg 2 dagegen deutet die Möglichkeit einer Vierzentrenreaktion an, wie sie von EMELEUS und ONYSZCHUK³⁾ für die Umsetzung zwischen Disiloxanen und Bortrichlorid diskutiert worden ist und wie sie vorher schon für die Umsetzungen von Alkoholen mit BCl₃ angenommen worden ist¹⁰⁾. Weg 1 ist unwahrscheinlich; denn W. GERRARD und M. F. LAPPERT¹¹⁾ haben festgestellt, daß das Chlor in Bortrichlorid-Addukten (wie z. B. in C₅H₅N-BCl₃) weniger reaktionsfähig ist als im BCl₃ selbst. Heterolytische Spaltung der Si-N-Bindung ist daher nach vorangegangener Adduktbildung nicht zu erwarten.

Zu einer Reaktion nach Weg 2 sollten auch solche Nichtmetall- oder Metallhalogenide befähigt sein, die selbst nur sehr geringe Acceptoreigenschaften besitzen.

6) S. SUJISHI und S. WITZ, J. Amer. chem. Soc. 76, 4631 [1954].

7) K. HEDBERG und A. J. STOSICK, Abstracts XII. International. Kongreß f. reine u. angew. Chem. JUPAC, New York, 10.-13. Sept. 1951, S. 543.

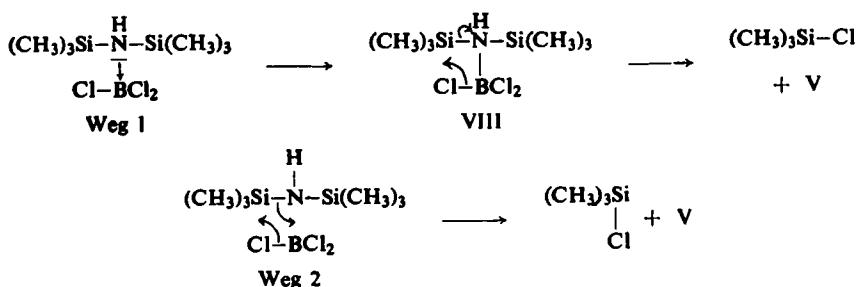
8) A. B. BURG und E. S. KULIAN, J. Amer. chem. Soc. 72, 3103 [1950].

9) M. BECKE-GOEHRING und G. WUNSCH, Liebigs Ann. Chem. 618, 43 [1958].

10) W. GERRARD und M. F. LAPPERT, J. chem. Soc. [London] 1951, 2545; Chem. Reviews 1958, 1087.

11) J. chem. Soc. [London] 1951, 1020.

Solche Stoffe liegen in den Trihalogeniden der V. Gruppe vor. PCl_3 , AsCl_3 und SbCl_3 vermögen mit geeigneten Donatoren 1:1-Komplexe zu bilden¹²⁾; aber die Trihalogenide sind nur schwache Lewis-Säuren, und dementsprechend kann PCl_3



auch als Lewis-Base reagieren, wenn man es mit einem starken Acceptor zusammenbringt¹³⁾. Wir untersuchten die Umsetzungen von PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 und BiCl_3 mit Hexamethyldisilazan. Es entstanden glatt die Verbindungen IX bis XII, die sämtlich



farblose Festkörper darstellen, die sehr hydrolyseempfindlich sind. Man sieht, daß die Tendenz zu einer Halogenierungsreaktion, die zur Spaltung der Si—N-Bindung führt, recht groß ist. Wenn *ein* Chloratom durch die Silazangruppe ersetzt ist, vermögen andererseits die beiden restlichen Chloratome offenbar nicht mehr mit Silazanen weiter zu reagieren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{BF}_3$ (IV): In eine Lösung von 30 g Hexamethyldisilazan (III) in 50 ccm Benzol leitet man langsam BF_3 ein. Es setzt eine exotherme Reaktion ein, deren Geschwindigkeit man durch Kühlen mit Eiswasser vermindert. Nach etwa 30 Min. scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der gallertartig wird. Man unterbricht die Zufuhr von BF_3 , röhrt die Masse und erwärmt gleichzeitig langsam auf 40°. Der auf diese Weise zum Kristallisieren gebrachte Niederschlag wird dann unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abfiltriert, mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. IV ist sehr gut löslich in Dioxan und Acetonitril, löslich in Nitromethan, Dimethylformamid, Äther, Aceton, etwas löslich in Nitrobenzol, unlöslich in Benzol, Petroläther und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Mit Wasser tritt langsames Auflösen unter Hydrolyse ein. Die farblosen, nadelförmigen Kristalle zersetzen sich, ohne zu schmelzen, beim Erhitzen über 260° unter gelb-brauner Färbung. Ausb. 26 g.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{BF}_2\text{NSi}$ (137.0) Ber. B 7.90 F 27.73 N 10.18

Gef. B 8.1 F 27.8 N 10.2 Mol.-Gew. 137.5 (kryoskop. in Dioxan)

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{BCl}_2$ (V): Über die Lösung von 18 g III in 30 ccm Petroläther leitet man gasförmiges BCl_3 . Dabei wird kräftig gerührt und mit einem Bad von -5° gekühlt. Nach etwa einer Stde. unterbricht man die Zufuhr von BCl_3 und entfernt das überschüssige BCl_3 durch Durchblasen mit trockenem Stickstoff. Der gebildete farblose, kristalline Niederschlag, der aus der Verbindung V besteht, wird sofort unter Luftabschluß abfiltriert. Im Filtrat

¹²⁾ Vgl. R. R. HOLMES und E. F. BERTAUT, J. Amer. chem. Soc. 80, 2980 [1958].

¹³⁾ Vgl. z. B. die Existenz von $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BBr}_3$: F. G. A. STONE, Chem. Reviews 58, 111 [1958].

kann Trimethylchlorsilan nachgewiesen werden. Aus dem Filtrat scheiden sich nach einigen Stunden noch weitere Anteile von V in Form von schönen, säulenförmigen Kristallen ab. Ausb. 5.5 g.

Die Verbindung ist sehr gut löslich in Nitrobenzol, gut löslich in Benzol, etwas löslich in Dioxan und Acetonitril, praktisch unlöslich in Äther, Aceton und 1.2-Dichloräthan. Mit Wasser tritt sofort Hydrolyse ein. Schon mit Feuchtigkeitsspuren erfolgt Zersetzung. Die Substanz läßt sich auf 310°, ohne zu schmelzen, unzersetzt erhitzen. Oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung ein.

$C_3H_{10}BCl_2NSi$ (169.8) Ber. B 6.39 Cl 41.69 N 8.26 Gef. B 6.7 Cl 39.9 N 8.2
Mol.-Gew. 169 (kryoskop. in Nitrobenzol)

$(CH_3)_3Si-NH-AlCl_2$ (VI): Zu 37.5 g III gibt man 15 g i. Hochvak. sublimiertes $AlCl_3$. Man röhrt und erwärmt auf 40–50°. Das Aluminiumchlorid löst sich nach und nach auf und an seiner Stelle entsteht im Verlaufe von etwa 3/4 Stdn. ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Man filtriert unter Luftabschluß, wäscht mit Petroläther und trocknet i. Vak. Ausb. 18 g. Schmp. (i. Vak.) 272°. Als Nebenprodukt entsteht bei der Umsetzung Trimethylchlorsilan. An der Ausbeute und an der Natur der Reaktionsprodukte ändert sich nichts, wenn man einen vielfachen Überschuß an III anwendet.

Die Verbindung löst sich in Acetonitril und 1.2-Dichloräthan, sie ist etwas löslich in Nitrobenzol und unlöslich in Benzol oder Petroläther. Sie raucht an der Luft und wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

$C_3H_{10}AlCl_2NSi$ (186.1) Ber. C 19.36 H 5.42 Al 14.51 Cl 38.11 N 7.53
Gef. C 19.2 H 5.5 Al 14.2 Cl 38.3 N 7.8

$(CH_3)_3Si-NH-AlBr_2$ (VII): 37 g III werden mit 15 g *Aluminumbromid* umgesetzt. Man verfährt, wie das oben (bei der Herstellung von VI) beschrieben ist, arbeitet aber unter vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß bei etwa 60°. Ausb. 13 g längliche, farblose Kristalle von VII, Schmp. (i. Vak.) 152°. Die Substanz ist löslich in 1.2-Dichloräthan und Acetonitril, wenig löslich in Nitrobenzol und Benzol, unlöslich in Petroläther. Mit Wasser erfolgt explosionsartige Reaktion.

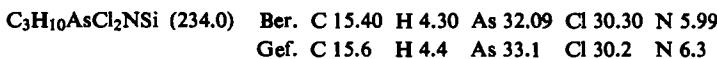
$C_3H_{10}AlBr_2NSi$ (275.0) Ber. C 13.10 H 3.66 Al 9.81 Br 58.12 N 5.09
Gef. C 12.6 H 3.8 Al 9.9 Br 58.5 N 5.0

$(CH_3)_3Si-NH-PCl_2$ (IX): 13.7 g PCl_3 werden in einer Stickstoffatmosphäre unter Kühlung auf –20° in 25 ccm trockenem Äther gelöst und tropfenweise mit 18.8 g III in 50 ccm Äther versetzt. Diese Operation soll etwa 3/4 Stdn. dauern. Man erwärmt dann auf etwa 30°, wodurch der ausgefallene Niederschlag kristallisiert, filtriert, wäscht mit Petroläther und trocknet den Niederschlag i. Vak. Ausb. 13 g von IX. IX ist wenig beständig. Es zersetzt sich schon bei Raumtemperatur nach Tagen, rascher beim Erhitzen auf 150°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich, nur in Nitrobenzol ist sie etwas löslich. Mit Wasser tritt Hydrolyse ein, die unter Feuererscheinung und Bildung von Phosphor und Phosphorwasserstoff vor sich geht. Verwendet man einen Überschuß an III, so erhält man ebenfalls IX neben Trimethylchlorsilan, ohne daß sich an der Ausbeute etwas ändert.

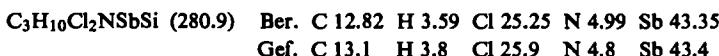
$C_3H_{10}Cl_2NPSi$ (190.1) Ber. C 18.96 H 5.30 Cl 37.31 N 7.37 P 16.30
Gef. C 18.8 H 6.2 Cl 37.0 N 8.3 P 16.5

$(CH_3)_3Si-NH-AsCl_2$ (X): Zu 18 g $AsCl_3$ läßt man langsam 19 g III tropfen. Man sorgt dafür, daß die Temperatur dabei nicht über 30° steigt. Das Reaktionsgemisch läßt man unter dauerndem Rühren erkalten. Dann wird unter Luftausschluß filtriert, mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 18 g einer feinkristallinen, farblosen Substanz, die bis

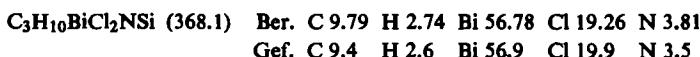
310° ohne Zersetzung und ohne zu schmelzen erhitzt werden kann. Die Verbindung besitzt ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie IX. Sie ist sehr hygroskopisch und hydrolyseempfindlich. Bei der Hydrolyse entstehen arsenige Säure, Hexamethyldisiloxan und Ammoniumchlorid.



$(CH_3)_3Si-NH-SbCl_2$ (XI): Zu $4.6\text{ g }SbCl_3$ lässt man langsam $4.3\text{ g }III$ zutropfen. Es entsteht ein feinkristalliner Niederschlag. Nach einiger Zeit gibt man 50 ccm Benzol zu und erhitzt unter Rühren auf $40-50^\circ$. Dann lässt man erkalten, filtriert unter Luftausschluß, wäscht mit Petroläther und trocknet i. Vak. Ausb. 5 g einer farblosen, kristallinen Substanz, Schmp. $192-194^\circ$ (i. Vak.). Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; sie ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser hydrolysiert.



$(CH_3)_3Si-NH-BiCl_2$ (XII): Zu einer Lösung von $6\text{ g }BiCl_3$ in 50 ccm Aceton gibt man langsam eine Lösung von $19\text{ g }III$ in 50 ccm Aceton. Man röhrt und erwärmt auf etwa 57° . Es entsteht ein gelblicher Niederschlag, der unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 7 g einer feinkristallinen, farblosen Substanz, Schmp. $224-226^\circ$ (i. Vak.). Die Verbindung ist unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, in Benzol ist sie schwer löslich. Mit Wasser tritt Hydrolyse ein, bei der basisches Wismutchlorid gebildet wird.



GERALDO VICENTINI, MADELEINE PERRIER, WILLIAM G. R.
DE CAMARGO und J. MOACYR V. COUTINHO

Komplexe der Titanyl- und Uranylperchlorate mit Dioxan

Aus dem Departamento de Química und dem Departamento de Mineralogia e Petrografia
da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras der Universität São Paulo (Brasilien)

(Eingegangen am 27. Oktober 1960)

Die Additionsverbindungen Titanylperchlorat-6-Wasser-4-Dioxan sowie Uranylperchlorat-6-Wasser-5-Dioxan werden hergestellt und durch ihre chemischen bzw. kristallographischen Eigenschaften charakterisiert.

Durch Verreiben der Hydrate von Titanyl- und Uranylperchlorat mit Dioxan wurden in quantitativer Ausbeute kristalline Verbindungen hergestellt, die nach den Analysen folgende Zusammensetzung besitzen:



Beide Verbindungen, hauptsächlich II, sind weniger hygroskopisch als die entsprechenden Perchlorate. Beim Erhitzen über 110° zersetzt sich das Titanylperchlorat-6-Wasser-4-Dioxan (I) explosiv.