

HUBERT SCHMIDBAUR

Tris-trimethylsiloxy-Verbindungen des Aluminiums und Galliums

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 2. Mai 1963)

Tris-trimethylsiloxy-Verbindungen des Aluminiums und Galliums sind durch Umsetzung von Alkalitrimethylsilanolaten mit Aluminium- bzw. Galliumtrihalogeniden leicht und in guten Ausbeuten darstellbar. Die Verbindungen wurden durch ihre physikalischen Eigenschaften charakterisiert und in ihrem chemischen Verhalten untersucht. Ihre Struktur- und Bindungsverhältnisse werden auf Grund von Molgewichtsbestimmungen sowie von NMR- und IR-spektroskopischen Daten diskutiert.

Den polymeren Organoheterosiloxanen mit Aluminium als Heteroatom waren in den letzten Jahren umfangreiche Untersuchungen gewidmet, deren Ergebnisse jedoch den in sie gesetzten Erwartungen bisher im allgemeinen nicht entsprochen haben^{1,2}. Die nur aus der weitgehenden Unkenntnis der in solchen polymeren Alumosiloxanen vorliegenden Struktur- und Bindungsverhältnisse verständlichen Mißerfolge lassen eingehende präparative und physikalisch-chemische Untersuchungen an einfachen und übersichtlich gebauten monomeren Modellsubstanzen wünschenswert erscheinen.

Neben der Verbindungsklasse der Pentaorganosiloxane³ gehört auch die Reihe der Tris-triorganosiloxy-Verbindungen des Aluminiums, $(R_3SiO)_3Al$, zu den einfachsten Typen dieser Alumosiloxane. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Ergebnisse von präparativen und spektroskopischen Untersuchungen an Tris-trimethylsiloxyaluminium, über das in der Literatur spärliche und widersprechende Angaben vorlagen⁴⁻⁷. Durch die erstmalige Synthese der analogen Galliumverbindung und durch die Miteinbeziehung der charakteristischen physikalischen und spektroskopischen Daten dieses einfachsten „Gallosiloxans“ sowie des bereits bekannten analogen Derivats des Bors⁸, ließen sich die Ergebnisse auf breiterer Grundlage diskutieren.

DARSTELLUNG

Zur Reindarstellung des Tris-trimethylsiloxy-aluminiums (I) und des analogen Tris-trimethylsiloxy-galliums (II) eignen sich zwei Verfahren besonders gut, die beide auf dem gleichen Reaktionsprinzip beruhen. Die wasserfreien Trihalogenide des Alumi-

1) M. F. LAPPERT und G. J. LEIGH, „Development in Inorganic Polymer Chemistry“, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1962.

2) F. G. A. STONE und W. A. C. GRAHAM, „Inorganic Polymers“, Acad. Press, New York 1962.

3) H. SCHMIDBAUR, J. Organometallic Chemistry, im Druck.

4) K. A. ANDRIANOV, A. A. ZHDANOV und K. KAZAKOVA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss. 1959, 466; C. A. 53, 17561 [1959].

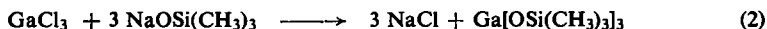
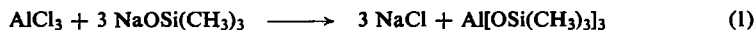
5) I. c. 1), S. 172f. und 2), 434.

6) S. M. ATLAS und H. F. MARK, Angew. Chem. 72, 249 [1960].

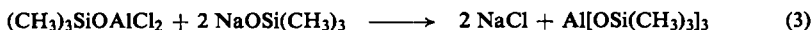
7) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Angew. Chem. 74, 328 [1962].

8) E. W. ABEL und A. SINGH, J. chem. Soc. [London] 1959, 690 und dortige Literaturangaben.

niums und Galliums setzen sich in organischen Lösungsmitteln mit 3 Äquivalenten eines Alkalitrimethylsilanolats glatt in exothermer Reaktion um. Neben der entsprechenden Menge an Alkalihalogenid entstehen die Verbindungen I und II in guten Ausbeuten nach:

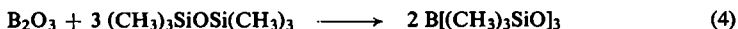


In der Variante dieser Methode setzt man ebenfalls Alkalitrimethylsilanolat mit schon länger bekannten Trialkylsiloxyaluminium-dihalogeniden um, die durch Spaltung von Hexaalkyldisiloxanen mit Aluminiumtrihalogeniden erhältlich sind^{9,10}) und deren dimere Vierringstruktur erst vor kurzem nachgewiesen wurde¹¹). Dieses Verfahren (3) bedeutet eine Einsparung an (nur durch längere Synthese erhältlichem)



Silanolat und eine merkliche Ausbeutesteigerung. Da jedoch ein rationelles Darstellungsverfahren für Trimethylsiloxygallium-dihalogenide bisher nicht existiert — die Spaltung von Hexamethyldisiloxan mit GaCl_3 oder GaBr_3 verläuft unübersichtlich und liefert Produkte von unbefriedigender Reinheit¹²) —, ist diese Methode für die Synthese von II weniger geeignet.

Es ist von Interesse, daß für das analoge Tris-trimethylsiloxy-bor (III) eine weit größere Zahl von Darstellungsmöglichkeiten zur Verfügung steht, die größtenteils auf dem stärker sauren Charakter von B_2O_3 beruhen, das im Gegensatz zum Al_2O_3 und Ga_2O_3 noch zur direkten Siloxanspaltung nach Gleichung (4) befähigt ist⁸).



PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Verbindungen I und II sind sowohl durch Vakuumsublimation wie auch durch vorsichtige Kristallisation aus konzentrierter Ätherlösung in farblosen, weichen Kristallen rein erhältlich. Die hohen Schmelzpunkte von I bzw. II¹³) lassen sich ohne merkliche Zersetzung der Substanzen beliebig oft reproduzieren. Die Verbindungen lösen sich in allen protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln rasch und in sehr hoher Konzentration ($\gg 30$ Gew.-Prozent).

Nach kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen lösen sich I und II in Benzol dimer, III dagegen monomer.

I, II und III sind nach NMR-Messungen erwartungsgemäß diamagnetisch.

¹H-NMR-SPEKTREN

Die durch Molgewichtsbestimmungen gesicherte dimere Struktur der Verbindungen I und II wurde durch deren PMR-Spektren überzeugend bestätigt. Verdünnte Lösungen von I und II in Tetrachlorkohlenstoff zeigen im NMR-Spektrum je zwei scharfe

⁹) N. F. ORLOV, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 114, 1033 [1957]; C. A. 52, 2742 [1958].

¹⁰) A. H. COWLEY, F. FAIRBROTHER und N. SCOTT, J. chem. Soc. [London] 1959, 717.

¹¹) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 [1962].

¹²) H. SCHMIDBAUR, J. A. PEREZ-GARCIA und H. HUSSEK, unveröffentlicht.

¹³) In der Tabelle der vorläufigen Mitteilung dieser Ergebnisse⁷) wurden I und II irrtümlicherweise vertauscht.

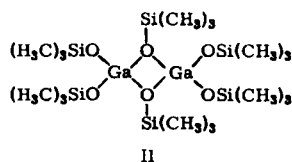
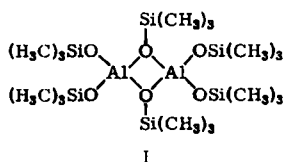
Resonanzsingulett mit den relativen Flächenintegralen 2 : 1. Die Werte der chemischen Verschiebung dieser Signale gegen den in vergleichbarer Konzentration vorhandenen internen Standard Tetramethylsilan sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$ der Protonen der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen von I, II und III

Ver- bindung	$\delta(\text{Hz})$ *) (endständig)	$J(\text{Hz})$	$\delta(\text{Hz})$ *) (Brücken)	$J(\text{Hz})$
I	-3.5	117.3	-18.5	119.0
II	-4.2	117.5	-17.0	120.2
III	-7.2	118.5	—	—

*) 60 MHz, $c = 5 \pm 1\%$ in CCl_4 , TMS als innerer Standard, 23° .

Die Daten zeigen primär rein qualitativ das Vorliegen von je zwei verschieden gebundenen Arten von Trimethylsiloxygruppen in I und II, die im Zahlenverhältnis 2 : 1 vertreten sind. Dieser Tatsache entsprechen am besten die nachstehend formulierten Molekülstrukturen mit 4 sogenannten „endständigen“ und 2 „Brückensiloxygruppen“:



Da die beiden Typen von Siloxygruppen im Verhältnis 2 : 1 vorkommen, ist eine sichere Zuordnung der beiden Signale zu diesen Struktureinheiten gegeben (s. Tab. 1).

Die grobe quantitative Auswertung der relativen Lage der Protonensignale zum Standard TMS erlaubt in Bezug auf die Bindungsverhältnisse in den dimeren Molekülen I und II einige aufschlußreiche Aussagen. Die Werte der chemischen Verschiebung der Signale der endständigen Gruppen sind für beide Substanzen nicht wesentlich verschieden von den entsprechenden Werten anderer Methylsiloxane, wie etwa des Hexamethyldisiloxans (-3.0)¹¹⁾ oder des Dodecamethylpentasiloxans $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Si}$ (-6.5)¹⁴⁾, und beweisen damit für diese Struktureinheiten von I und II einen Bindungscharakter, der dem in solchen Siloxanen weitgehend entspricht. Speziell für die Si—O-Bindungen sind d_π - p_π -Bindungsanteile anzunehmen¹¹⁾. Die Größe der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$, die an den symmetrisch zum Hauptsignal angeordneten Satellitensignalen gemessen wurde, bestätigt zusätzlich die Annahme sehr ähnlich hybridisierter Atome der betrachteten Trimethylsilylreste, denn auch diese Werte stimmen gut mit den z. B. am Hexamethyldisiloxan (118.5) oder Dodecamethylpentasiloxan (118.7) gemessenen Werten¹⁴⁾ (s. Tab. 1)¹⁵⁾ überein.

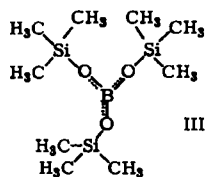
Demgegenüber sind die Signale der Brückensiloxygruppen von I und II auffallend stark nach niedrigeren Feldstärken verschoben und auch die $J(^{13}\text{C-H})$ -Kopplungskon-

¹⁴⁾ H. SCHMIDBAUR, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

¹⁵⁾ Anm. b. d. Korr.: Die geringfügigen Änderungen der an sich sehr kleinen Kopplungskonstante $J(^{29}\text{Si-H})$ (ca. 7 Hz) konnten inzwischen ebenfalls gemessen werden: H. SCHMIDBAUR, J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 [1963].

stante ist geringfügig, aber deutlich vergrößert. Daraus ist auf eine merkliche Schwächung der π -Bindungsanteile der Si—O-Bindung zu schließen, die sich sogar in einer geringen Rehybridisierung der Methylkohlenstoffatome äußert¹⁵⁻¹⁸⁾. Eine solche Änderung der Bindungsverhältnisse ist aus den Strukturen I und II, in denen je zwei freie Elektronenpaare der Brückensauerstoffatome durch koordinative Bindung an je zwei Aluminiumatome beansprucht werden und für eine d_{π} - p_{π} -Wechselwirkung mit den Siliciumatomen nicht mehr zur Verfügung stehen, auch zu erwarten. Untersuchungen an verwandten Siloxalanverbindungen haben aber gezeigt, daß in solchen Verbindungen durch planare Hybridisierung der dreibindigen Sauerstoffatome eine gewisse d_{π} - p_{π} -Wechselwirkung der in der gemeinsamen Ebene liegenden Silicium- und Aluminiumatome mit dem verbleibenden Elektronenpaar der Sauerstoffatome gewahrt bleibt³⁾. Solche Verhältnisse sind auch für die Verbindungen I und II anzunehmen; sie begründen nicht nur deren Dimerisierung, sondern auch die beachtliche Stabilität der dimeren Formen.

III zeigt im Gegensatz zu I und II im NMR-Spektrum nur *ein* scharfes Signal (s. Tab. 1), das wiederum von dem durch ^{13}C -H-Spin-Spin-Wechselwirkung entstehenden Satellitenpaar begleitet ist. Die chemische Verschiebung und die $J(^{13}\text{C}\text{-H})$ -Konstante lassen sich hier durch die Annahme von nur teilweise durch Bor-Sauerstoff- p_{π} - p_{π} -Wechselwirkung geschwächten Silicium-Sauerstoff- d_{π} - p_{π} -Bindungsanteilen befriedigend erklären. Die gleichen p_{π} - p_{π} -Bindungsanteile zwischen Bor und Sauerstoff sind auch für das Ausbleiben der Dimerisierung dieser Verbindung verantwortlich.



Die hier diskutierten Daten der chemischen Verschiebung der Verbindungen I, II und III lassen sich in ähnlicher Weise auch durch das Zusammenwirken rein induktiver Effekte interpretieren, führen jedoch zu ähnlichen Ergebnissen hinsichtlich der Bindungsverhältnisse in diesen Heterosiloxanen. Die Bedeutung eventuell überlagerter Anisotropie-Nachbargruppeneffekte läßt sich dagegen nur schwer abschätzen; größere Effekte dieser Art sind bei diesen Verbindungen nicht wahrscheinlich.

INFRAROTSPEKTREN

Die in Nujol im Bereich von 1330—670/cm vermessenen IR-Spektren von I und II zeigen nur sehr wenige und intensive Banden, die sich durch Vergleich mit den Spektren verwandter Verbindungen größtenteils leicht und eindeutig zuordnen lassen (s. Tab. 2). Diese Spektraldaten bestätigen zwar klar das Vorliegen der von den Bruttoformeln $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{Al}$ bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{Ga}$ geforderten einfachen Struktureinheiten, eine vollständige Zuordnung aller Banden des Si—O—Al—O—Si-Gerüsts hinsichtlich der Symmetrieverhältnisse der dimeren Brückenstrukturen I und II war aber bisher nicht möglich und erfordert zusätzliche Messungen im Bereich größerer Wellenlängen sowie Raman-Messungen.

¹⁶⁾ M. KARPLUS und D. M. GRANT, Proc. nat. Acad. Sci. USA **45**, 1269 [1959].

¹⁷⁾ N. MÜLLER und D. E. PRITCHARD, J. chem. Physics **30**, 768 und 1471 [1959].

¹⁸⁾ J. N. SHOOLERY, J. chem. Physics **30**, 1427 [1959].

Tab. 2. IR-Spektren der Verbindung I und II in Nujol (cm^{-1})

I	II	Zuordnung ($X = \text{Al, Ga}$)
1258 (st)	1250 (st)	$\delta_s [\text{CH}_3(\text{Si})]$
1248 (Sch)		$\delta_s [\text{CH}_3(\text{Si})]$
1075 (sst)	1015 (Sch)	$\left. \begin{array}{l} \nu_{\text{as}}[\text{Si}-\text{O}-\text{X}] \\ \nu [\text{Si}-\text{O}-(\text{X}_2)] \\ \nu [\text{Si}-\text{O}-(\text{X}_2)] \end{array} \right\}$
	991 (sst)	
	913 (schw)	
841 (sst)	847 (sst)	$\rho [\text{CH}_3(\text{Si})]$
	803 (m)	
769 (m)	762 (Sch)	$\nu_{\text{as}}[\text{SiC}_3]$
751 (m)	750 (m)	
747 (Sch)	749 (Sch)	
699 (Sch)		
676 (schw)	678 (schw)	$\nu_s [\text{SiC}_3]$

CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Unähnlich den reinen Methylsiloxanen sind I und II gegenüber Wasser und protonenaktiven organischen Lösungsmitteln recht empfindlich und werden, vor allem in saurem Medium, wo sich keine Schutzschicht von siliconiertem Aluminiumoxid ausbilden kann, rasch und quantitativ hydrolysiert. Trimethylsilanol, bzw. dessen Kondensationsprodukt Hexamethyldisiloxan und die entsprechenden Metallhydroxide sind die alleinigen Solvolysenprodukte. An feuchter Luft verändern sich die Substanzen nur langsam und sind ohne besondere Vorkehrungen gut zu handhaben, da sich in diesem Fall die erwähnte Schutzschicht ausbilden kann. Die aus physikalischen Daten und spektroskopischen Untersuchungen hergeleiteten Strukturvorstellungen werden durch einige charakteristische Reaktionen dieser Verbindungen stark gestützt. I und II erweisen sich dabei als typisch koordinativ ungesättigte Verbindungen, die eine Reihe von nucleophilen Agentien glatt addieren^{19,20}. Über diese Reaktionen und ihre Produkte soll in Kürze ausführlicher berichtet werden.

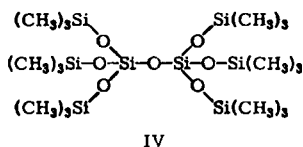
I unterscheidet sich damit in seinen chemischen Reaktionen wesentlich von dem formal verwandten Hexakis-trimethylsiloxy-disiloxan (IV), einer Verbindung mit sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften (wachsartige Kristalle, Schmp. 255°, enorm hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, gut sublimierbar und thermisch stabil), aber vergleichsweise weit höherer chemischer Resistenz²¹.

Herrn Doz. Dr. H. P. FRITZ, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, bin ich für die Erlaubnis zu NMR-Messungen am dortigen Gerät zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. Max SCHMIDT danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

¹⁹) H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **74**, 589 [1962].

²⁰) H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **75**, 137 [1963].

²¹) R. MÜLLER und R. KÖHNE, *Z. anorg. allg. Chem.* **311**, 142 [1961].



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle präparativen und spektroskopischen Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff ausgeführt, die Apparaturen waren mit Trockenrohren verschlossen und die Geräte gut vgetrocknet.

1. *Tris-trimethylsiloxy-aluminium (I)*: 3.85 g (2.90 mMol) $AlCl_3$ werden in 15 ccm absol. Diäthyläther unter Eiskühlung gelöst und langsam unter Rühren mit 9.00 g (8.03 mMol) *Natriumtrimethylsilanolat* in 25 ccm Diäthyläther versetzt, wobei sofort farbloses NaCl ausfällt. Nach Zugabe des gesamten $NaOSi(CH_3)_3$ wird das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit trockenem Stickstoff durch eine Umkehrfritte gedrückt und der Rückstand mit 50 ccm Äther im Soxhlet extrahiert. Filtrat und Extraktionslösung werden eingedampft und der Rückstand i. Vak. bei 155°/1 Torr sublimiert. Ausb. 6.90 g *I* (81 % d. Th.), Schmp. 238°.

$C_9H_{27}AlO_3Si_3$ (294.6) Ber. Al 9.16 Gef. Al 9.15

Mol.-Gew. 603 (kryoskop. in Benzol, ber. 589.2 (dimer))

2. *Tris-trimethylsiloxy-gallium (II)*: Nach der vorstehend beschriebenen Methode ist *II* aus 2.65 g (1.50 mMol) $GaCl_3$ in 15 ccm Diäthyläther und 5.20 g (4.65 mMol) $NaOSi(CH_3)_3$ in 25 ccm Diäthyläther erhältlich. Ausb. 3.90 g *II* (77 % d. Th.), Subl. 135°/1 Torr, Schmp. 208°.

$C_9H_{27}GaO_3Si_3$ (337.3) Ber. Ga 20.65 Gef. Ga 20.57

Mol.-Gew. 678, 685 (kryoskop. in Benzol, ber. 674.6 (dimer))

3. *Tris-trimethylsiloxy-aluminium (I) aus Trimethylsiloxyaluminium-dichlorid*: Entsprechend 1. und 2. werden 8.50 g (4.55 mMol) $[(CH_3)_3SiOAlCl_2]_2$ mit 10.50 g (9.40 mMol) $NaOSi(CH_3)_3$ in je 35 ccm Diäthyläther umgesetzt. Ausb. 11.80 g *I* (88 % d. Th.).