Journal of Organometallic Chemistry
Elsevier Publishing Company Amsterdam
Printed in The Netherlands

SILYLIERTE ORGANOMETALLAMINE DES ARSENS, ANTIMONS UND WISMUTS

OTTO J. SCHERER, PETER HORNIG UND MAX SCHMIDT
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Dezember 1965)

Arsen–Stickstoff-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[(CH_3)_2N]_n$-$As(CH_3)_{3-n}$ ($n = 1$–3) sind bereits beschrieben[1–3]. Tris(dimethylamino)stibin erhielt Mödritzer 1964 als einzige Antimonverbindung dieser Art[4]. Analoge Derivate des Wismuts sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden.

Wir fanden, dass Lithium(trimethylsilyl)methylamid[5] ausgezeichnet als Ausgangsmaterial für die verschiedenartigsten monosilylierten Arsen–, Antimon– und Wismut–Stickstoff-Verbindungen geeignet ist. So erhält man daraus mit Alkylhalogen-Verbindungen des Arsens, Antimons und Wismuts nach

$$n(CH_3)_3Si{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}{-}Li + (CH_3)_{3-n}MX_n \longrightarrow [(CH_3)_3Si{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}]_nM(CH_3)_{3-n} + n\ LiCl$$

$M = As, n = 1$–$3, X = Cl, Br; M = Sb, n = 1$–$3, X = Cl, Br; M = Bi, n = 1$–$3, X = Br$

in Hexanlösung eine Reihe neuartiger Element–Stickstoff-Verbindungen, deren physikalische Eigenschaften Tabelle 1 und 2 entnommen werden können.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER SILYL–Vb-METALLAMINE

Nr.	*Verbindung*	*Sdp.* (°C/*mm*)	*Schmp.* (°C)
(I)	$(CH_3)_2AsN(CH_3)Si(CH_3)_3$	44–46/11	−50
(II)	$CH_3As[N(CH_3)Si(CH_3)_3]_2$	55–59/0.1	
(III)	$As[N(CH_3)Si(CH_3)_3]_3$	67–70/0.1	11–13
(IV)	$(CH_3)_2SbN(CH_3)Si(CH_3)_3$	44–46/1	
(V)	$CH_3Sb[N(CH_3)Si(CH_3)_3]_2$	59–61/0.1	
(VI)	$Sb[N(CH_3)Si(CH_3)_3]_3$	78–79/0.1	9–11
(VII)	$(CH_3)_2BiN(CH_3)Si(CH_3)_3$	31–32/0.1	
(VIII)	$CH_3Bi[N(CH_3)Si(CH_3)_3]_2$	70–71/0.1	
(IX)	$Bi[N(CH_3)Si(CH_3)_3]_3$	90–92/0.1	27–29

Sämtliche Verbindungen stellen farblose (manchmal leicht gelb gefärbte), destillierbare Flüssigkeiten dar, die teilweise nicht zur Kristallisation zu bringen sind. Die Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit nimmt von der Trisamino- zur Monoamino-Verbindung hin zu; das gleiche gilt für den Übergang vom Arsen zum

TABELLE 2

^{1}H-NMR-SPEKTREN

Chemische Verschiebung in cps; Varian A 60 (60 MHz); 5% Lösung in CCl_4; TMS als innerer Standard. Die Verbindungen reagieren teilweise allmählich mit CCl_4, so dass sofortiges Messen angebracht ist.

Nr.	$\delta[CH_3(Si)]$	$\delta[CH_3(N)]$	$\delta[CH_3(M)]$	*Flächenverhältnis (gef.)*
(I)	−3.5	−153.0	−59.5	3.2:2.1:1
(II)	−5.5	−159.5	−66.5	5.9:2.1:1
(III)	−6.5	−153.5		3.2:1
(IV)	−3.0	−162.0	−48.5	2.9:2.0:1
(V)	−5.0	−168.0	−52.5	5.8:1.8:1
(VI)	6.5	−161.5		3.0:1
(VII)	0.0	−200.0	−70.0	3.0:1.9:1
(VIII)	−3.0	−213.0	−70.0	6.1:1.8:1
(IX)	−4.5	−213.0		3.0:1

Wismut. Verbindung II konnte trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nur in einer Reinheit von *ca.* 80% erhalten werden (^{1}H-NMR-Spektrum). Als Verunreinigung enthält die Verbindung immer eine Substanz (eine destillative Abtrennung ist uns nicht gelungen), deren Protonenresonanzspektrum in CCl_4 zwei, in Benzol ein und in Hexafluorbenzol drei Signale aufweist (Hexafluorbenzol: −10.0 cps, −65.0 cps und −162.5 cps), die nicht genau zugeordnet werden konnten. Alle übrigen Verbindungen ergaben im ^{1}H-NMR-Spektrum nur die erwarteten Signale vom berechneten Flächenverhältnis.

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen zeigt sich, dass sowohl für die drei Verbindungen des Arsens, (I)–(III), als auch für die des Antimons, (IV)–(VI), für $\delta[CH_3(Si)]$ und $\delta[CH_3(M)]$ eine gleichmässige Änderung der chemischen Verschiebung auftritt, während für $\delta[CH_3(N)]$ bei II und V eine Unstetigkeit beobachtet wird (was bei den analogen Wismutverbindungen, (VII)–(IX), nicht der Fall ist).

Beim Vergleich der homologen Verbindungen des Typus: $[(CH_3)_3SiNCH_3]M(CH_3)_2$, (I), (IV), (VII); $[(CH_3)_3SiNCH_3]_2MCH_3$, (II), (V), (VIII), und $[(CH_3)_3SiNCH_3]_3M$, (III), (VI), (IX), zeigt sich für $\delta[CH_3(Si)]$ sowie $\delta[CH_3(N)]$ der gleiche Gang der Änderung der chemischen Verschiebung, wie er von uns bei entsprechenden Verbindungen der IV. Hauptgruppe[5] beobachtet wurde. Es erfolgt also eine Verschiebung von $\delta[CH_3(Si)]$ zu höheren, von $\delta[CH_3(N)]$ zu niedrigeren Feldern, ein Ergebnis, das auf eine Zunahme der Bindungsverstärkung zwischen Silizium und Stickstoff beim Übergang vom Arsen zum Wismut hindeutet (parallel dazu müsste die Bindungsverstärkung (p–d)π-Effekt in dieser Reihenfolge abnehmen).

Solche aus dem Vergleich chemischer Verschiebungen abgeleitete Schlussfolgerungen können derzeit wohl nur mit grossen Vorbehalten gezogen werden. Das macht z.B. der Vergleich von $[(CH_3)_3SiNCH_3]_3M$ (M = As, Sb und Bi) mit $[(CH_3)_2N]_3M$[4] (M = P, As und Sb) deutlich, wo die Einführung einer Trimethylsilyl-Gruppe keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung der $CH_3(N)$-Gruppe nimmt. Andererseits ist ein solcher Einfluss beim Vergleich von $(CH_3)_2NSb(CH_3)_2$[6] $\{\delta[CH_3(N)] = -157.0$ cps, $\delta[CH_3(Sb)] = -48.0$ cps$\}$ mit $[(CH_3)_3SiNCH_3]Sb(CH_3)_2$ (IV) zu erkennen.

Bei der Umsetzung von Dimethylbrombismutin mit Lithium(trimethylsilyl)-

methylamid zeigte sich, dass neben dem gewünschten Produkt Bis[trimethylsilyl)-methylamino]methylbismutin (VIII) zusätzlich gebildet wurde. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass bei dem nach (*11*) beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Dimethylbrombismutin gleichzeitig Methyldibrombismutin, CH_3BiBr_2, gebildet wurde. Die beiden präparativ am schwierigsten darstellbaren Ausgangsverbindungen, Methyldichlorstibin, CH_3SbCl_2, und Dimethylbrombismutin, $(CH_3)_2BiBr$, sollen im Versuchsteil näher beschrieben werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(*1*) *[(Trimethylsilyl)methylamino]dimethylarsin, (I)*

$LiN(CH_3)Si(CH_3)_3$ (3.9 g, 35.8 mMol) wurde in *ca.* 100 ml Hexan gelöst und auf —70° abgekühlt. Dazu wurden 4.35 g (2.9 ml, 31.0 mMol) $(CH_3)_2AsCl$, gelöst in 90 ml Pentan, langsam unter Rühren getropft. Anschliessend wurde noch 12 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Nach der Filtration durch eine G3-Fritte (sowie Waschen mit Pentan) wurde fraktioniert destilliert. Ausbeute 2.85 g (44.2 % d.Th.); Sdp. 44–46°/11 mm; Schmp. —50°. (Gef.: C, 35.0; H, 8.8; N, 6.6. $C_6H_{18}AsNSi$ ber.: C, 34.8; H, 8.7; N, 6.7 %.) Die Verbindung ist mit der von uns bereits auf anderem Wege dargestellten identisch[7].

(*2*) *Bis[(trimethylsilyl)methylamino]methylarsin, (II)*

Zu einer auf —70° abgekühlten Lösung des Lithiumsalzes in *ca.* 100 ml Hexan wurden 2.85 g (1.55 ml, 17.7 mMol) CH_3AsCl_2, gelöst in 100 ml Äther, langsam getropft und das Reaktionsgemisch noch 45 Minuten am Rückfluss erhitzt. Aufgearbeitet wurde wie unter (*1*). Ausbeute 2.7 g (52 % d.Th.); Sdp. 55–59°/0.1 mm. (Gef.: C, 38.8; H, 9.4; N, 8.2. $C_9H_{27}AsN_2Si_2$ ber.: C, 36.8; H, 9.2; N, 9.5 %.)

(*3*) *Tris[(trimethylsilyl)methylamino]arsin, (III)*

Lithiumsalz (4.65 g, 42.7 mMol), gelöst in *ca.* 130 ml Hexan, wurde auf —70° abgekühlt und innerhalb von 45 Min mit 4.15 g (13.2 mMol) $AsBr_3$ (gelöst in 30 ml Pentan + 10 ml Äther) versetzt. Bei —30° erfolgte Niederschlagsbildung. Es wurde noch 1 Stunde bei *ca.* —20° und 1 Stunde bei 20° gerührt. Aufarbeitung siehe (*1*). Ausbeute 2.5 g (50 % d.Th.); Sdp. 67–70°/0.1 mm; Schmp. 11–13°; (Gef.: C, 38.8; H, 9.6; N, 10.6. $C_{12}H_{36}AsN_3Si_3$ ber.: C, 37.8; H, 9.5; N, 11.0 %.) Mit $AsCl_3$ erhielt man nur ein Substanzgemisch.

(*4*) *[(Trimethylsilyl)methylamino]dimethylstibin, (IV)*

Lithiumsalz (3.9 g, 35.8 mMol), gelöst in *ca.* 50 ml Hexan, wurde unter Eiskühlung mit 6.7 g (3.72 ml, 35.8 mMol) $(CH_3)_2SbCl$ versetzt. Es trat sofort Niederschlagsbildung ein. Anschliessend wurde noch 12 Stdn. bei 20° gerührt und, wie unter (*1*) beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeute 6.5 g (72 % d.Th.); Sdp. 44–46°/1 mm. (Gef.: C, 28.6; H, 7.3; N, 5.8. $C_6H_{18}NSbSi$ ber.: C, 28.4; H, 7.1; N, 5.5 %.)

(*5*) *Bis[(trimethylsilyl)methylamino]methylstibin, (V)*

Zu einer Lösung von 5.6 g (51.4 mMol) Lithiumsalz in *ca.* 50 ml Hexan wurden langsam unter Rühren bei —20° 5.3 g (25.5 mMol) unverdünntes CH_3SbCl_2 getropft.

Unter Braunfärbung trat eine leicht exotherme Reaktion ein. Auf eine Filtration musste verzichtet werden, da der braune Schlamm die Fritte verstopfte. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde aus dem Reaktionssumpf fraktioniert destilliert. Ausbeute 4.7 g (54.2% d.Th.); Sdp. 59–61°/0.1 mm. (Gef.: C, 31.1; H, 7.6; N, 7.8; $C_9H_{27}N_2SbSi_2$ ber.: C, 31.6; H, 7.9; N, 8.2%.)

(6) *Tris[(trimethylsilyl)methylamino]stibin, (VI)*

Zu 4.15 g (38.0 mMol) Lithiumsalz, gelöst in *ca.* 50 ml Hexan, wurde langsam bei 20° unter Rühren eine Lösung von 4.5 g (12.5 mMol) $SbBr_3$ in 20 ml abs. Äther getropft. Unter Schwarzfärbung trat sofort eine stark exotherme Reaktion ein, die während des Zutropfens anhielt. Nach 2-stündigem Erhitzen am Rückfluss trat eine Aufhellung des Reaktionsgemisches ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels (auf eine Filtration musste verzichtet werden) blieb ein hellgrauer Schlamm zurück, aus dem fraktioniert destilliert wurde. Ausbeute 3.15 g (59% d.Th.); Sdp. 78–79°/0.1 mm Schmp. 9–11°. (Gef.: C, 33.2; H, 8.7; N, 9.7. $C_{12}H_{36}N_3SbSi_3$ ber.: C, 33.7; H, 8.5; N, 9.5%.) Mit $SbCl_3$ erhält man die Verbindung in einer Ausbeute von 30%.

(7) *und (8) [(Trimethylsilyl)methylamino]dimethylbismutin, (VII), und Bis[(trimethylsilyl)methylamino]methylbismutin, (VIII)*

Dimethylbrombismutin (6.25 g, 19.6 mMol) (das immer *ca.* 20% Methyldibrombismutin enthielt) wurde auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 2.3 g (21.1 mMol) Lithiumsalz in *ca.* 50 ml Hexan unter kräftigem Rühren versetzt, wobei sofortige Schwarzfärbung eintrat. Nach Entfernen der Eiskühlung wurde die Suspension schwach erwärmt, ohne dass sie zum Sieden kam. Aufgearbeitet wurde wie unter (5) beschrieben ist. Es konnten zwei Fraktionen gewonnen werden.

Fraktion 1: [(Trimethylsilyl)methylamino]dimethylbismutin, $C_6H_{15}BiNSi$; Sdp. 31–32°/0.1 mm (leicht gelb gefärbtes Öl); Ausbeute 2.0 g (37.6% d.Th.). Die Substanz ist derart sauerstoff- und hydrolyseempfindlich, dass es uns nicht gelang, gute CHN-Analysen zu erlangen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt nur drei Signale vom berechneten Flächenverhältnis (siehe Tabelle 2).

Fraktion 2: Bis[(trimethylsilyl)methylamino]methylbismutin, $C_9H_{27}BiN_2Si_2$; Sdp. 70–71°/0.1 mm (leicht gelb gefärbtes Öl); Ausbeute 0.6 g (43% d.Th., bezogen auf *ca.* 20% CH_3BiBr_2). Die CHN-Analyse ergab aufgrund der bereits bei Fraktion 1 besprochenen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit schlechte Werte. Die Reinheit der Substanz wurde durch das ^{1}H-NMR-Spektrum, das nur drei Signale vom geforderten Flächenverhältnis aufwies, bewiesen (siehe Tabelle 2).

(9) *Tris[(trimethylsilyl)methylamino]bismutin, (IX)*

In eine Lösung von 4.25 g (39.0 mMol) Lithiumsalz in *ca.* 50 ml Hexan wurden bei 20° unter Rühren rasch 5.7 g (12.7 mMol) frisch hergestelltes $BiBr_3$ eingetragen. Die stark exotherme Reaktion (es trat Sieden ein) war nach *ca.* 5 Minuten abgeklungen. Anschliessend wurde noch 2 Stdn. am Rückfluss erhitzt, wobei die anfängliche Schwarzfärbung langsam nach Hellgrau umschlug. Ohne zu filtrieren wurde die Suspension eingeengt und der fraktionierten Destillation unterworfen. Ausbeute 3.5 g (54% d.Th.); Sdp. 90–92°/0.1 mm; Schmp. 27–29°. (Gef.: C, 28.0; H, 6.8; N, 8.2. $C_{12}H_{36}BiN_3Si_3$ ber.: C, 27.6; H, 7.0; N, 8.1%.) Mit $BiCl_3$ erhält man die gewünschte Verbindung, wenn überhaupt, nur in geringer Ausbeute.

(10) *Methyldichlorstibin*, CH_3SbCl_2

Die hierzu benötigten Vorstufen, Trimethylstibin, $(CH_3)_3Sb$, sowie Trimethylantimondichlorid, $(CH_3)_3SbCl_2$, wurden nach der Vorschrift von Wittig[8] ohne Komplikation erhalten. Die thermische Spaltung des Trimethylantimondichlorids zum Dimethylchlorstibin, $(CH_3)_2SbCl$, führten wir bei Normaldruck durch. Methylantimondichlorid erhielten wir durch Verbesserung des von Morgan[9] beschriebenen Verfahrens.

(*a*) *Dimethylantimontrichlorid*, $(CH_3)_2SbCl_3$. In einem 250-ml-Zweihalskolben, ausgerüstet mit Hahnansatz, Rückflusskühler, aufgesetztem Trockenrohr und Gaseinleitungsrohr wurden 100 ml frisch destillierter Schwefelkohlenstoff vorgelegt und auf —20° abgekühlt. Durch das Gaseinleitungsrohr wurde ein mässiger Chlorstrom in den Schwefelkohlenstoff geleitet; gleichzeitig wurde durch den Hahnansatz Stickstoff über die Lösung geblasen. Nach 10 Min wurde der Chlorstrom unterbrochen und das Gaseinleitungsrohr durch einen 200-ml-Tropftrichter mit Druckausgleich ersetzt. Unter Stickstoff wurden innerhalb von 15 Minuten 15.5 g (83.0 mMol) Dimethylchlorstibin, gelöst in 100 ml Schwefelkohlenstoff, zugetropft. Nach anfänglicher Violettfärbung bildete sich rasch ein weisser Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und erneut 40 Minuten lang Chlor durch die Lösung geleitet. Dabei verstärkte sich die Niederschlagsbildung, die Farbe der Lösung ging von gelb nach hellbraun über. Die Suspension wurde über ein G3-Umkehrfritte filtriert, der weisse Rückstand 3 mal mit 25 ml Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Verbindung ist eine schneeweisse, geruchlose Substanz. Zersetzungspunkt 106–110°. Ausbeute 14.4 g (55.7 mMol, 67.5 % bezogen auf das eingesetzte Dimethylchlorstibin).

(*b*) *Methyldichlorstibin*. Das nach Versuch (*a*) hergestellte Dimethylantimontrichlorid (8.0 g, 31.2 mMol) wurde unter Feuchtigkeitsausschluss auf 110–115° (Normaldruck) erwärmt, wobei unter Aufschäumen rasche Zersetzung eintrat. Nach *ca.* 15 Min war nur noch geringe Gasentwicklung (CH_3Cl) zu beobachten. Die entstandene Flüssigkeit wurde zwischen 92 und 130°/13 mm überdestilliert (sie kann innerhalb eines kleinen Siedeintervalls redestilliert werden). Methyldichlorstibin ist eine wasserklare, stark lichtbrechende, nicht allzu luftempfindliche Flüssigkeit, die durch Abkühlen mit flüssiger Luft in den kristallinen Zustand überführt werden kann. Ausbeute 5.3 g (25.6 mMol, 83% d.Th.).

(11) *Dimethylbrombismutin* (*Dimethylwismutbromid*), $(CH_3)_2BiBr$

(*a*) *Trimethylbismutin* (*Wismuttrimethyl*), $Bi(CH_3)_3$. Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von Schäfer[10]. Sein Verfahren änderten wir derart ab, dass N_2 als Schutzgas verwendet und die Aussentemperatur beim Abdestillieren bis auf maximal 190° gesteigert wurde. Die klare, fast farblose Wismuttrimethyllösung wurde über eine Kolonne unter N_2-Schutzatmosphäre fraktioniert. Sdp. 102–106/760 mm. Die Ausbeute betrug 50–60 % d.Th. (bei Schäfer liegt sie bei *ca.* 25 %).

(*b*) *Dimethylbrombismutin*. Seine Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von Marquardt[11]. Wir fanden, dass bei der Umsetzung von Wismuttrimethyl mit Brom (beides gelöst in Pentan) bei Eiskühlung immer in *ca.* 15–20 % Ausbeute CH_3BiBr_2 als Nebenprodukt gebildet wurde. Seine Existenz bewiesen wir durch Umsetzung mit Lithium(trimethylsilyl)methylamid [siehe Versuch (7) und (8) dieser Arbeit]. Sämtliche Umsetzungen wurden unter N_2-Schutzatmosphäre durchgeführt.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Lithium(trimethylsilyl)methylamid reagiert mit Alkylhalogen-Verbindungen des Arsens, Antimons und Wismuts unter Bildung monosilylierter Metallamine der allgemeinen Zusammensetzung: $[(CH_3)_3SiNCH_3]_nM(CH_3)_{3-n}$ (M = As, Sb und Bi; $n = 1$–3). Die physikalischen Eigenschaften sowie Protonenresonanzspektren dieser Verbindungen werden beschrieben und diskutiert.

SUMMARY

Lithium (trimethylsilyl)methylamide reacts with alkyl halogen compounds of arsenic, antimony and bismuth with formation of monosilylated amino derivatives of these metals: $[(CH_3)_3SiNCH_3]_nM(CH_3)_{3-n}$ (M = As, Sb and Bi; $n = 1$–3). Physical properties and ^1H NMR spectra of these compounds are described and discussed.

LITERATUR

1 G. KAMAI UND Z. L. KHISAMOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 105 (1955) 489.
2 K. MÖDRITZER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2637.
3 A. TZSCHACH UND W. LANGE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 326 (1964) 280.
4 K. MÖDRITZER, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 609.
5 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 156.
6 O. J. SCHERER UND P. HORNIG, noch unveröffentlicht.
7 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 787.
8 G. WITTIG UND H. LAIB, *Ann. Chem.*, 580 (1953) 57.
9 G. T. MORGAN UND G. R. DAVIES, *Proc. Roy. Soc.*, 110 (1926) 523.
10 K. SCHÄFER UND F. HEIN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 100 (1917) 297.
11 A. MARQUARDT, *Chem. Ber.*, 20 (1887) 1516.