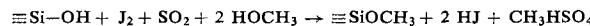


Die Reaktion läßt sich durch Titration der Silanolgruppen mit Karl-Fischer-Reagens quantitativ verfolgen [1]:

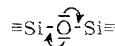


Da diese Titration der Silanolgruppe sehr viel schneller abläuft als die Spaltung der Siloxanbindung (siehe Tabelle 1), kann die Geschwindigkeit der Spaltung quantitativ verfolgt werden. Danach ist die saure Spaltung der Siloxanbindung eine Reaktion erster Ordnung, d. h. der Zerfall des Oxo-nium-Komplexes (1) ist geschwindigkeitsbestimmend.

Tabelle 1. Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) und Zerfallskonstanten (k) der sauren Spaltung verschiedener Organopolysiloxane.

Organopolysiloxan (Silanole zum Vergleich)	Abkürzung [2]	$t_{1/2}$ [Std.]	$k \cdot 10^3$ [Std. $^{-1}$]
Diphenylsilanol	—	0,05	—
Diäthylsilanol	—	0,05	—
Hexamethylcyclotrisiloxan	D ₃ Me	0,44	1575
Hexaphenylcyclotrisiloxan	D ₃ Ph	21,5	32
Hexamethylsiloxan	M ₂ Me	36	19
Octamethylcyclotetrasiloxan	D ₄ Me	175	3,96
Decamethylcyclopentasiloxan	D ₅ Me	310	2,2
Octamethyltrisiloxan	MDMMe	780	0,9
Dodecamethylcyclohexasiloxan	D ₆ Me	1000	0,6
Octaphenylcyclotetrasiloxan	D ₄ Ph	∞	0

Die beträchtlichen Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit weisen auf sehr verschiedene Festigkeiten der Siloxanbindungen hin. Sie können teilweise dadurch gedeutet werden, daß durch verschiedenartige Substitution (D₃Me \gg D₃Ph; D₄Me $>$ D₄Ph; M₂Me $>$ MDMMe) am Silicium oder durch Valenzwinkeldeformation (D₃Me $>$ D₄Me; D₃Ph \gg D₄Ph) die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mehr oder weniger zur Bildung von $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungsanteilen herangezogen werden:



Je mehr dies der Fall ist, um so langsamer spalten die Siloxane bei elektrophilem Angriff eines Protons (z. B. D₆Me oder D₄Ph).

Auch in Kieseläure-Xerogelen lassen sich reaktive Siloxanbindungen durch Titration im Anschluß an eine acidolytische Spaltung quantitativ bestimmen. An einem Xerogel [3], das 4 Stunden auf 200 °C erhitzt worden war, konnte nachgewiesen werden, daß nahezu alle durch Kondensation entstandenen Siloxanbindungen so reaktiv sind, daß sie acidolytisch gespalten werden.

Eingegangen am 6. Februar 1964 [Z 659]

[1] Die Karl-Fischer-Titration wurde automatisch unter Anwendung der Dead-Stop-Endpunktbestimmung durchgeführt und die Titrationskurve von einem Schreiber aufgezeichnet.

[2] DMe = (CH₃)₂SiO; MMe = (CH₃)₃SiO_{1/2}; DPh = (C₆H₅)₂SiO. Vgl. W. Noll: Chemie und Technik der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960, S. 3.

[3] Kieselgel der Firma Herrmann, Köln, Fraktion < 10 μ .

Allyl-bis-cyclopentadienyl-titan(III) und -vanadium(III)

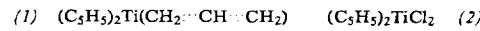
Von Drs. Hendrik A. Martin und Prof. Dr. F. Jellinek

Laboratorium voor anorganische chemie,
Rijksuniversiteit te Groningen (Niederlande)

Es gelang uns erstmalig, Allyl-bis-cyclopentadienyl-titan(III) (1) durch Reaktion von Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)-dichlorid (2) mit zwei bis drei Äquivalenten Allyl-Grignardreagens in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur darzustellen; die anfänglich rote Lösung wird bei der Reaktion langsam violett. Eine gleiche Lösung erhielten wir, wenn wir (2) zunächst mit Zinkpulver zu grünem Bis-cyclopentadienyl-titan(III)-chlorid [1] reduzierten und dann ein Äquivalent Allyl-Grignardreagens zusetzen. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die violette Pentanlösung wurde bis zur Sättigung eingeeengt und auf -80 °C gekühlt, wobei purpurfarbene Kristalle von (1) ausfielen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan erhielten wir reines (1) vom Fp = 118 °C (Zers.) in 35 % Ausbeute. Reaktion von (1) mit Octanol ergab Propen in 80 % Ausbeute.

Allyl-bis-cyclopentadienyl-titan(III) ist auffallend stabil; der feste Stoff und Lösungen in Pentan ließen sich unter Stickstoff monatelang bei Zimmertemperatur ohne Zersetzung aufbewahren. An der Luft oxydiert festes (1) sich schnell; Pentan-Lösungen werden sofort gelb. Dagegen entsteht aus Toluol/HCl-Lösungen von (1) beim Durchleiten von Luft sofort rotes (2).

Da das IR-Spektrum von (1) (in KBr) keine Banden zwischen 1550 und 1700 cm^{-1} aufweist, jedoch eine Bande bei 1500 cm^{-1} , nehmen wir an [2], daß die Allylgruppe π -gebunden ist. Eine weitere Bande bei 1435 cm^{-1} entspricht der Valenzschwingung der π -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden. Hexanolösungen von (1) zeigen zwischen 400 und 1200 $\mu\mu$ nur eine ziemlich scharfe Bande bei 510 $\mu\mu$; unterhalb 400 $\mu\mu$ absorbiert (1) sehr intensiv. (1) ist paramagnetisch.



Durch Reaktion von Bis-cyclopentadienyl-vanadium(III)-chlorid (3) mit Allyl-Grignardreagens in Tetrahydrofuran erhielten wir eine braune Lösung, deren Absorptionspektrum (Banden bei 475 $\mu\mu$ und 720 $\mu\mu$) dem von Benzyl-bis-cyclopentadienyl-vanadium(III) [3] ähnlich ist. Wir nehmen daher an, daß Allyl-bis-cyclopentadienyl-vanadium(III) (4) entstanden ist. Es ist wenig stabil und ließ sich bisher nicht isolieren. Durch Reaktion von Bis-cyclopentadienyl-vanadium(II) mit einem halben Äquivalent Allylchlorid entstanden (4) und (3); mit Allylchlorid im Überschuß erhielten wir lediglich (3).

Eingegangen am 10. Februar 1964 [Z 669]

[1] J. M. Birmingham, A. K. Fischer u. G. Wilkinson, Naturwissenschaften 42, 96 (1955).

[2] W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties u. B. W. Hawk, J. Amer. chem. Soc. 83, 1601 (1961).

[3] H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen u. G. J. M. van der Kerk, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 831 (1961).