

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 16 · SEITE 697–732

21. AUGUST 1967

Siloxanverbindungen der Übergangsmetalle

von F. SCHINDLER UND H. SCHMIDBAUR [**]

Heterosiloxane von Übergangselementen – bisher kennt man derartige Verbindungen von Au, Zn, Cd, Hg, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, U, Re, Fe, Co, Ni und Pt – enthalten als Charakteristikum die Gruppierung Si–O–X. Die meisten dieser Verbindungen werden aus Silanolen, Silanolaten, Acyloxysilanen, Disiloxanen oder Alkoxy silanen hergestellt, d.h. aus Verbindungen, die bereits eine Si–O–Bindung enthalten. Das Übergangselement kann z.B. als Halogenid, als metallorganische Verbindung, als Alkoxyverbindung oder als Oxid eingesetzt werden. Manche sauerstoff-freien Si-Verbindungen reagieren mit sauerstoffhaltigen Übergangsmetallverbindungen ebenfalls zu Heterosiloxanen. Einige dieser Verbindungen, z.B. einige Titanosiloxane, sind recht stabil, während sich Chromosiloxane explosionsartig zersetzen. Neben monomeren liegen oft auch oligomere und hochpolymere Heterosiloxane vor.

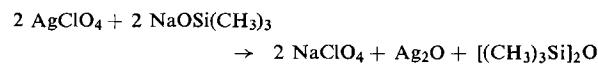
Die Heterosiloxangruppierung Si–O–X (X = Heteroatom) ist eines der wichtigsten Strukturprinzipien der unbelebten Natur. Die mannigfältigen Arten der Metallsilicate sind aus solchen Einheiten aufgebaut und profitieren von ihrer hohen chemischen und thermischen Stabilität. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, auch metallorganische Polymere aus metallsubstituierten Siliconen aufzubauen und sich die vorteilhaften Eigenschaften der Heterosiloxangruppe derart modifizierter Silicone zu Nutze zu machen. Die Heterosiloxane von Hauptgruppenelementen waren Gegenstand eines vorhergehenden Aufsatzes^[1]. Der vorliegende Artikel ist den entsprechenden Verbindungen der Übergangselemente gewidmet, die bis vor wenigen Jahren fast unbekannt waren. Die Anstrengungen auf dem Gebiet der Synthese neuer anorganischer Polymerer^[2, 3] haben auch hier zu einigen grundlegenden Untersuchungen angeregt.

I. Siloxanverbindungen von Kupfer, Silber und Gold

Orientierende Versuche mit den Metallen Kupfer, und Silber brachten keine überzeugenden Erfolge. So entsteht zwar bei der Umsetzung von Dinatrium-

diphenylsilandiolat mit Kupfer(II)-chlorid ein Intermediärprodukt der vermuteten Zusammensetzung $[-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}]_x[-\text{Cu}-\text{O}]_y$, welches sich jedoch als bald unter Bildung von Kupfer(II)-oxid und Octaphenyl-cyclotetrasiloxan zersetzt^[4].

Versuche zur Darstellung von Siloxanverbindungen des Silbers durch Umsetzung von Silberperchlorat oder -nitrat mit Natriumtrimethylsilanolat in vielen Lösungsmitteln ergaben kein definiertes Silbertrimethylsilanolat, sondern nur Silberoxid und Hexamethyl-disiloxan^[5].



Es ist nicht geklärt, ob hierbei $\text{AgOSi}(\text{CH}_3)_3$ als instabiles Zwischenprodukt auftritt.

Versuche zur Darstellung eines Aurosiloxans waren hingegen erfolgreich^[6]. Die Reaktion von Dimethyl-goldbromid mit Natriumtrimethylsilanolat in Diäthyläther liefert gute Ausbeuten an Pentamethylaurosiloxan (1).

Das farblose (1), $\text{Fp} = 37\text{--}39^\circ\text{C}$, Sublimation bei $40^\circ\text{C}/0,001$ Torr, ist eine der wenigen unzersetzt flüchtigen Organogoldverbindungen. Es zerfällt bei 135°C unter Abscheidung eines Goldspiegels und erweist sich bei Molekulargewichts-

[**] Dr. F. Schindler und Prof. Dr. H. Schmidbaur
Institut für anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 77, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 201 (1965).

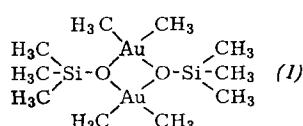
[2] F. G. A. Stone u. W. A. G. Graham: Inorganic Polymers. Academic Press, New York 1962.

[3] M. F. Lappert u. G. J. Leigh: Development in Inorganic Polymer Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1962.

[4] E. D. Hornbaker u. F. Conrad, J. org. Chemistry 24, 1858 (1959).

[5] H. Schmidbaur u. M. Bergfeld, unveröffentlichte Versuche; M. Bergfeld, Dissertation, Universität Würzburg 1967.

[6] H. Schmidbaur u. M. Bergfeld, Inorg. Chem. 5, 2069 (1966).



bestimmungen in Benzol als Dimeres mit Gold-Sauerstoff-Vierringsystem. (1) wurde durch sein IR- und NMR-Spektrum charakterisiert. Einige Einzelheiten gibt die Tabelle 1 [6]. Die Verbindung ist diamagnetisch; für die vier Liganden der Goldatome ist somit eine ebene Anordnung anzunehmen. Wasserfreies AuBr_3 setzt sich mit Natrium-trimethylsilanolat zum weit weniger stabilen Tris(trimethyl-

II. Siloxanverbindungen von Zink, Cadmium und Quecksilber

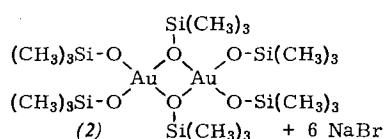
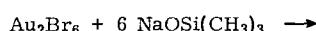
Siloxoxyverbindungen von Elementen der II. Nebengruppe des Periodensystems waren bisher nur wenig untersucht. Zwei Arbeiten beschäftigten sich mit dem Einbau von Zn, Cd und Hg in Polyorganometallosiloxane [4, 7], und in zwei weiteren Publikationen wird über niedermolekulare Mercurosiloxane berichtet [8, 9]. Nach neueren eigenen Untersuchungen [5, 10, 11] reagieren Dimethylzink und Dimethylcadmium – nicht aber Dimethylquecksilber – schon bei Raumtemperatur mit Trimethylsilanol unter Methanentwicklung und

Tabelle 1. Physikalische Konstanten sowie IR- und NMR-Daten von Heterosiloxanen der I. und II. Nebengruppe des Periodensystems.

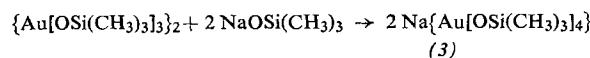
Verb.	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	NMR (Hz) [b]		IR (cm ⁻¹)				Lit.
			$\delta_{\text{CH}_3\text{M}}$	$\delta_{\text{CH}_3\text{Si}}$	vSiO	vSiC	vMC	vMO	
(1) $[(\text{CH}_3)_2\text{AuOSi}(\text{CH}_3)_3]_2$	37–39	40/0,001 [a]	–57,5	– 8,5 –12,8 [e] –20,2 [f]	910,882 895,875	681 682	578 —	478 502	[6]
(2) $\{\text{Au}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2$	–30 Zers.	–	–	–	–	–	–	–	[6]
(3) $\text{Na}\{\text{Au}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4\}$	–20 Zers.	–	–	–	–	–	–	–	[6]
(4) $[\text{CH}_3\text{ZnOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$	150 Zers.	125/1 [a]	+35,0	–9,5	862	676	541	437	[10]
(5) $[\text{CH}_3\text{CdOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$	145 Zers.	135/1 [a]	+18,2 [c]	–8,0	869	680	442	409	[10]
(6) $\{\text{Zn}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\}_n$	200 Zers.	–	–	–	875	681	—	455	[5]
(7) $\{\text{Cd}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\}_n$	180 Zers.	–	–	–	910,890	677	—	428	[5]
(8) $\{\text{Hg}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\}_n$	0 Zers.	–	–	–5,8	900	685	—	497	[5]
(9) $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	140–141	–	–	–	–	–	–	–	[9]
(10) $\text{CH}_3\text{HgOSi}(\text{CH}_3)_3$	52	50/1 [a]	–45,0 [d]	–2,0	903	673	552	480	[11]

[a] Sublimation; [b] NMR-Daten in CCl_4 gegen Tetramethylsilan als inneren Standard; Varian A 60, 60 MHz;
 [c] $J(^1\text{H}—\text{C}—^{113}\text{Cd}) = \pm 80,5$ Hz; $J(^1\text{H}—\text{C}—^{113}\text{Cd}) = \pm 84,0$ Hz; [d] $J(^1\text{H}—\text{C}—^{199}\text{Hg}) = \pm 196,5$ Hz; [e] end- und
 [f] brückenständige Trimethylsiloxygruppen.

siloxy)gold (2) um. (2) bildet gelbe Kristalle, die sich schon bei Raumtemperatur unter Bildung niederer Goldoxide, sowie von Sauerstoff und Hexamethyl-disiloxan zersetzen [6]. IR- und NMR-Daten beweisen eine Konstitution mit brücken- und endständigen Siloxygruppen.

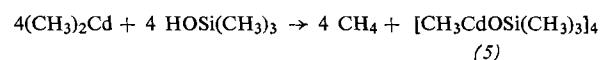
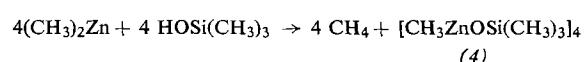


Mit überschüssigem $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ wird (2) in komplexes Natrium-tetrakis(trimethylsiloxy)aurat(III) (3) übergeführt, das als farbloses, in unpolaren organischen Lösungsmitteln unlösliches Salz isoliert werden kann [6].



Heterosiloxane des einwertigen Goldes sind wie die des einwertigen Silbers unbekannt.

Bildung von Verbindungen mit $\text{Zn}—\text{O}—\text{Si}$ - bzw. $\text{Cd}—\text{O}—\text{Si}$ -Struktureinheiten:



Die so erhaltenen Heterosiloxane des Zinks und Cadmiums sind nach Molekulargewichtsbestimmungen tetramer. Spektroskopische Untersuchungen und eine kurz vor dem Abschluß stehende Röntgenstrukturanalyse bestätigen die vermutete Kubanstruktur der Verbindungen. Die Ecken des etwas verzerrten Wür-

[7] K. A. Andrianov, G. L. Slininskii, A. A. Zhdanov, E. A. Kashtutina u. V. Yu. Levin, Vysokomolekul. Soedinenija 8, 898 (1966); Chem. Abstr. 65, 5546 (1966).

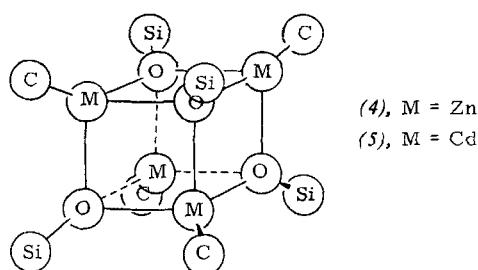
[8] W. S. Tatlock u. E. G. Rochow, J. org. Chemistry 17, 1555 (1952).

[9] A. K. Ghosh, C. E. Hansing, A. J. Stutz u. A. G. MacDiarmid, J. chem. Soc. (London) 1962, 403.

[10] F. Schindler, H. Schmidbaur u. U. Krüger, Angew. Chem. 77, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 876 (1965).

[11] H. Schmidbaur u. F. Schindler, Angew. Chem. 77, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 876 (1965).

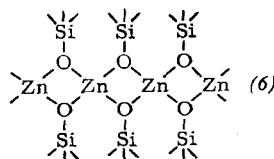
fels sind abwechselnd mit vierbindigen Zink- bzw. Cadmiumatomen und Sauerstoffatomen besetzt:



Für das kürzlich dargestellte Methylzink-methylest (CH₃Zn—OCH₃) wurde eine entsprechende Struktur vorgeschlagen^[12] und durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen^[13]. Nach den kristallographischen Daten bildet (4) monokline Kristalle der Raumgruppe P 2/n (Z = 4; a = 17,625 Å; b = 19,839 Å; c = 9,85 Å; β = 97,49°). Die Zink-Sauerstoff-Abstände entsprechen denen im genannten Methylzink-methylest (2,09 Å), die Silicium-Sauerstoff-Abstände sind durch die koordinative Beanspruchung der Sauerstoffatome durch drei Zinkatome etwas aufgeweitet.

(4) und (5), kristalline farblose Substanzen, sind wegen ihres kleinen Moleküls in organischen Lösungsmitteln gut löslich und im Vakuum noch ohne Zersetzung sublimierbar. NMR- und IR-Daten sowie die physikalischen Konstanten der Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Beide Verbindungen geben mit Wasser Methan, Metallhydroxid und Trimethylsilanol.

Bis(trimethylsiloxy)zink (6) und -cadmium (7) entstehen bei der doppelten Umsetzung von ZnCl₂ bzw. CdBr₂ mit Alkali-trimethylsilanolaten in Diäthyläther in hohen Ausbeuten als farblose, offensichtlich polymere Verbindungen^[5]. Sie sind in organischen Lösungsmitteln schwer löslich und nicht mehr unzersetzt sublimierbar. Dieses Verhalten, das dem der Zink- bzw. Cadmiumalkoholate^[12, 14] entspricht, sowie die spektroskopischen Daten sind mit einer Kettenstruktur (6) oder mit einer Schichtstruktur, ähnlich der des Lithiummethylats^[14a], vereinbar.



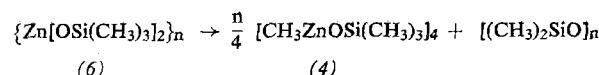
In beiden Formen besitzen die Zinkatome die Koordinationszahl 4. Sublimationsversuche an Bis(trimethylsiloxy)zink erbrachten ein überraschendes Ergebnis: Ab 110 °C bildete sich ein farbloses Sublimat, das eindeutig als das Tetramere (4) identifiziert werden konnte. Offenbar trat beim Erhitzen eine Ummethylierung ein, bei der eine Methylgruppe von einem Silicium- auf ein Zinkatom überging^[5]. Das zum Bilanzausgleich notwendige Dimethylpolysiloxan konnte nachgewiesen werden.

[12] G. E. Coates u. D. Ridley, J. chem. Soc. (London) 1965, 1870.

[13] H. M. M. Shearer u. C. B. Spencer, Chem. Commun. 1966, 194.

[14] W. L. German u. T. W. Brandon, J. chem. Soc. (London) 1942, 526.

[14a] P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) 1960, 4270.



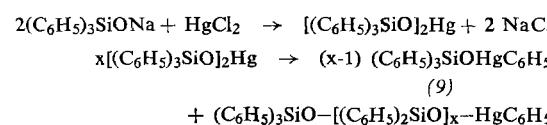
Diese Umsetzung ist eine der sehr seltenen Reaktionen, bei denen Organosiliciumreste gegenüber anderen Metallen als Alkylierungsmittel wirken^[15, 16]. Die Cadmiumverbindung (7) zeigt diese Reaktion unter vergleichbaren Bedingungen dagegen nicht.

In der ersten der beiden Arbeiten, die sich bisher mit der Darstellung von Mercurosiloxanen befaßten^[8], wird die Reaktion von HgCl₂ mit Natrium-trimethylsilanolat in Dioxan, die zur Bildung von unsauberem, empfindlichem Bis(trimethylsiloxy)quecksilber (8) führt, beschrieben.

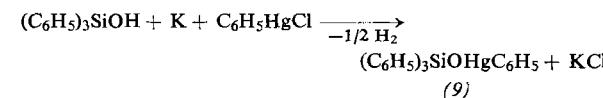


Die Verbindung wurde zunächst nur IR-spektroskopisch charakterisiert.

Die andere Arbeit^[9] beschrieb bald darauf die Darstellung von Tetraphenyl-mercurosiloxan (9) über intermediär gebildetes Bis(triphenylsiloxy)quecksilber.

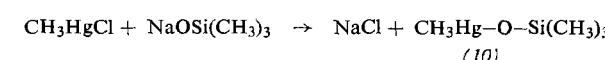


Den gleichen Autoren gelang die Synthese von (9) auch noch aus Phenylquecksilberchlorid, Kalium und Triphenylsilanol in Diäthyläther.



Die Verbindung (9) bildet farblose Kristalle vom Fp = 140–141 °C. Sie reagiert in Diäthyläther mit HCl unter Bildung von C₆H₅HgCl und (C₆H₅)₃SiOH. Beim Erhitzen auf 145 °C unter Stickstoff entstehen Diphenylquecksilber und ein quecksilberhaltiges Phenylpolysiloxan (C₆H₅)₃SiO[(C₆H₅)₂O]_x·HgC₆H₅.

Das aus Dimethylquecksilber und Trimethylsilanol nicht darstellbare einfachste Mercurosiloxan CH₃Hg—O—Si(CH₃)₃ (10) ist über die Umsetzung von Methylquecksilber-halogeniden mit Alkali-trimethylsilanolaten leicht zugänglich geworden^[11].



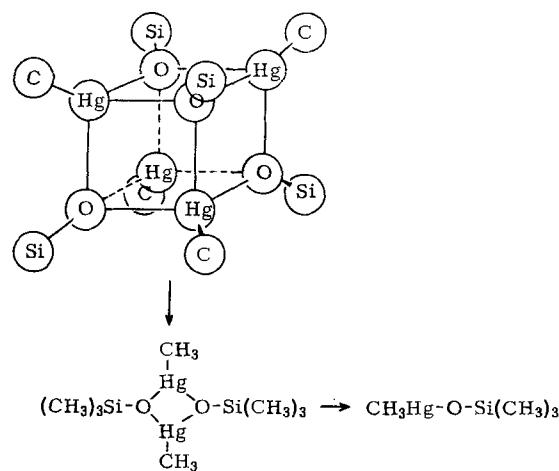
(10) bildet dabei in ausgezeichneten Ausbeuten als farblose, sublimierbare und in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindung, die noch stärker feuchtigkeitsempfindlich ist als (4) und (5). Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen an benzolischen Lösungen von (10) deuten auf ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen Monomerem und Oligomeren. Nur bei hoher Verdünnung nähert sich das gemessene Molekulargewicht dem Wert für das Monomere. Die Röntgenstrukturanalyse^[17] beweist dagegen, daß im festen Zustand wiederum aus-

[15] H. Schmidbaur u. W. Findeiß, Chem. Ber. 99, 2187 (1966).

[16] C. Dathe u. R. Müller, Chem. Ber. 98, 235 (1965).

[17] E. Hellner u. G. Dittmar, Vortrag auf dem 7. internat. Kongreß der IUC (Internat. Union of Crystallography), Moskau 1966.

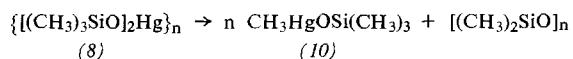
schließlich tetramere Moleküle vorliegen. Die verzerzte Kubanstruktur dieser Moleküle, in der sich noch deutlich die monomeren Baueinheiten erkennen lassen, bleibt im Gegen-



satz zur Struktur der entsprechenden Zink- und Cadmiumverbindungen in Lösung nicht erhalten. Durch das Lösungsmittel werden die Tetrameren in Dimere und Monomere zerlegt. Hierin äußert sich klar, daß Quecksilber ein weit schwächerer Akzeptor als Zink und Cadmium ist.

Die Elementarzelle der tetragonalen Kristalle von (10) (Raumgruppe $P\ 4_2/nmc$) hat folgende Dimensionen: $a = 13,18 \text{ \AA}$; $c = 9,85 \text{ \AA}$; $d_{\text{gef.}} = 2,2$; $d_{\text{ber.}} = 2,37$; $Z = 8$. Die physikalischen Konstanten der Verbindung sowie ihre IR- und NMR-Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Das nach dem Verfahren von *Tatlock* und *Rochow*^[8] erhaltene Bis(trimethylsiloxy)quecksilber (8) ist nach neueren Untersuchungen^[5] wie die Derivate des Zinks und Cadmiums hochmolekular und hat keinen definierten Schmelz- oder Zersetzungspunkt. Sublimationsversuche ergaben jedoch auch hier eine intramolekulare Alkylierung, die ab 90°C zu flüchtigem Tetramethylmercurosiloxan (10) führte.



Die im Sublimat enthaltene Methylquecksilber-Gruppierung war IR- und NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisbar. Es ließ sich eine Substanz isolieren, die mit der aus Methylquecksilberchlorid und Natrium-trimethylsilanolat gewonnenen übereinstimmte.

Untersuchungen über Siloxyderivate des einwertigen Quecksilbers stehen noch aus.

III. Siloxanverbindungen von Scandium, Yttrium und Lanthan

Heterosiloxane der Elemente der IIIb-Gruppe sowie der Lanthaniden- und Actinidenreihe sind bislang nicht bekannt. Lediglich Uran bildet eine Ausnahme: Siloxyverbindungen dieses Elements sind von *D. C. Bradley* und Mitarbeitern dargestellt und eingehend untersucht worden^[18, 19]. Über diese Arbeiten sei in Abschnitt VI berichtet.

[18] *D. C. Bradley, R. N. Kapoor u. B. C. Smith, J. inorg. nuclear Chem.* 24, 863 (1962).

[19] *D. C. Bradley, R. N. Kapoor u. B. C. Smith, J. chem. Soc. (London)* 1963, 204.

IV. Siloxanverbindungen von Titan, Zirkonium und Hafnium

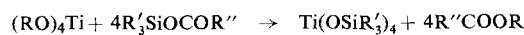
Die Titanosiloxane stellen die am meisten untersuchte Verbindungsgruppe der Heterosiloxane von Übergangselementen dar. Polymere Titanosiloxane mit mannigfaltig varierten organischen Substituenten sowohl am Silicium- als auch am Titanatom wurden insbesondere von *K. A. Andrianov* und Mitarbeitern, aber auch von anderen Arbeitskreisen dargestellt und untersucht. Der Einbau von Titan in das anorganische Rückgrat von Siliconen kann sich sehr günstig auf die thermische Stabilität der Verbindungen auswirken^[20–23]. Auch die hydrolytische Stabilität derartiger Verbindungen ist einigermaßen befriedigend und weitaus größer als etwa bei entsprechenden Alumosiloxanen^[23–25].

Es wurde eine Vielzahl hochpolymerer und telomerer Titanosiloxane mit alkyl- und arylsubstituierten Si- und Ti-Atomen^[20–56] sowie mit chelatisierten Ti-Atomen^[57–76] dargestellt und untersucht. Eine Beschreibung aller Titanosiloxane würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen; es sei auf einschlägige Monographien verwiesen^[2, 3, 77–85].

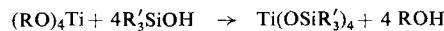
- [20] *A. I. Petrushko u. K. A. Andrianov, Vysokomolekul. Soedinenija* 6, 1505 (1964); *Chem. Abstr.* 61, 16181 (1964).
- [21] *K. A. Andrianov u. A. A. Zhdanov, Plastičeskie Massy* 1962, 24; *Chem. Abstr.* 57, 15337 (1962).
- [22] *J. B. Rust u. H. H. Takimoto, US.-Pat.* 3013992 (1961); *Chem. Abstr.* 57, 1091 (1962).
- [23] *K. A. Andrianov, Plastičeskie Massy* 1960, 23; *Chem. Abstr.* 55, 12910 (1961).
- [24] *A. A. Zhdanov u. K. A. Andrianov, Meždunarod. Simpozium po Makromol. Chim., Doklady, Moskau 1960, Sekt. 3, 440; Chem. Abstr.* 55, 10948 (1961).
- [25] *K. A. Andrianov u. E. Z. Asnovich, Vysokomolekul. Soedinenija* 1, 743 (1959); *Chem. Abstr.* 54, 16412 (1960).
- [26] *K. A. Andrianov u. N. A. Kurasheva, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1965, 1976; *Chem. Abstr.* 64, 6676 (1966).
- [27] *K. A. Andrianov, N. V. Varlamova, M. F. Borisov, A. G. Kolchina u. G. V. Grebenchikova, Plastičeskie Massy* 1966, 33; *Chem. Abstr.* 64, 17727 (1966).
- [28] *K. A. Andrianov, N. A. Kurasheva u. V. A. Avilov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1965, 1616; *Chem. Abstr.* 64, 3586 (1966).
- [29] *K. A. Andrianov u. I. K. Kuznetsova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1965, 945; *Chem. Abstr.* 64, 3588 (1966).
- [30] *T. P. Avilova, V. T. Bykov, V. P. Marinin u. N. P. Shapkin, Vysokomolekul. Soedinenija* 7, 2168 (1965); *Chem. Abstr.* 64, 11328 (1966).
- [31] *K. A. Andrianov, G. E. Golubkov, V. I. Elinek, N. A. Kurasheva, I. F. Manucharova, L. F. Litvanova u. B. K. Artemev, Vysokomolekul. Soedinenija* 7, 680, 688 (1965); *Chem. Abstr.* 63, 3057 (1965).
- [32] *K. A. Andrianov, N. A. Kurasheva, I. F. Manucharova u. E. M. Berliner, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy* 1, 294 (1965); *Chem. Abstr.* 63, 5766 (1965).
- [33] *Z. N. Nudel'man, K. A. Andrianov u. G. B. Kudryavitskaya, Vysokomolekul. Soedinenija* 4, 440 (1962); *Chem. Abstr.* 62, 6567 (1965).
- [34] *A. N. Rodionov, E. Z. Asnovich, D. N. Shigorin u. K. A. Andrianov, Vysokomolekul. Soedinenija, Geterotsepnye Vysokomolekul. Soedinenija* 1964, 81; *Chem. Abstr.* 61, 4504 (1964).
- [35] *K. A. Andrianov, M. A. Sipyagina u. T. I. Fridshtein, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1963, 1672; *Chem. Abstr.* 59, 15300 (1963).
- [36] *K. A. Andrianov, T. V. Vasil'eva u. S. Kh. Korotkevich, Ž. obšč. Chim.* 32, 2311 (1962); *Chem. Abstr.* 58, 7964 (1963).
- [37] *K. A. Andrianov, UdSSR-Pat.* 148236 (1961); *Chem. Abstr.* 58, 4659 (1963).
- [38] *K. A. Andrianov, V. V. Astakhin u. I. V. Sukhanova, Ž. obšč. Chim.* 32, 1637 (1962); *Chem. Abstr.* 58, 3455 (1963).

Die Darstellung niedermolekularer Titanosiloxane gelingt nach folgenden Methoden:

a) Durch Silylierung von Alkoxytitanverbindungen mit Acyloxysilanen^[84, 86–88]:



b) Durch Silylierung von Alkoxytitanverbindungen mit Silanolen^[84, 86, 89–92]:



[39] K. A. Andrianov u. M. A. Sipyagina, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 1392; Chem. Abstr. 58, 2466 (1963).

[40] D. C. Bradley u. C. Prevedorou-Demas, Canad. J. Chem. 41, 629 (1963).

[41] J. B. Rust, C. L. Segal u. H. H. Takimoto, US Dept. Commerce, Office Techn. Serv., PB Rep. 171522 (1959); Chem. Abstr. 58, 14113 (1963).

[42] K. A. Andrianov u. I. F. Manucharova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 420; Chem. Abstr. 57, 11364 (1962).

[43] H. J. Cohen u. J. M. Hoyt, US.-Pat. 3046267 (1962); Chem. Abstr. 57, 13997 (1962).

[44] K. A. Andrianov u. N. A. Kurasheva, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 1011; Chem. Abstr. 57, 12525 (1962).

[45] K. A. Andrianov, Sh. V. Pichkhadze, V. V. Komarova u. Ts. N. Vardosanidze, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 833; Chem. Abstr. 57, 15139 (1962).

[46] K. A. Andrianov, Sh. V. Pichkhadze u. V. V. Komarova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 724; Chem. Abstr. 57, 16647 (1962).

[47] J. B. Rust u. H. H. Takimoto, US.-Pat. 3013993 (1959); Chem. Abstr. 56, 13098 (1962).

[48] K. A. Andrianov, Doklady Akad. Nauk SSSR 140, 1310 (1961); Chem. Abstr. 56, 8737 (1962).

[49] K. A. Andrianov u. Sh. V. Pichkhadze, Vysokomolekul. Soedinenija 3, 577 (1961); Chem. Abstr. 56, 1585 (1962).

[50] K. A. Andrianov u. N. A. Kurasheva, Doklady Akad. Nauk SSSR 135, 316 (1960); Chem. Abstr. 55, 11339 (1961).

[51] K. A. Andrianov, N. P. Goshnikova u. E. Z. Asnovich, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1960, 857; Chem. Abstr. 54, 22008 (1960).

[52] K. A. Andrianov u. A. I. Petrushko, Doklady Akad. Nauk SSSR 131, 561 (1960); Chem. Abstr. 54, 16375 (1960).

[53] K. A. Andrianov, Plastičeskie Massy 1959, 50; Chem. Abstr. 54, 20281 (1960).

[54] A. I. Petrushko, K. A. Andrianov u. E. Z. Asnovich, UdSSR.-Pat. 125681 (1960); Chem. Abstr. 54, 15316 (1960).

[55] K. A. Andrianov u. E. Z. Asnovich, Vysokomolekul. Soedinenija 2, 136 (1960); Chem. Abstr. 54, 19005 (1960).

[56] K. A. Andrianov u. T. N. Ganina, Ž. obšč. Chim. 29, 605 (1959); Chem. Abstr. 54, 266 (1960).

[57] K. A. Andrianov, E. I. Fedin, I. A. Kavygin, N. V. Gorskaya u. B. D. Lavrukhan, Doklady Akad. Nauk SSSR 166, 349 (1966); Chem. Abstr. 64, 11239 (1966).

[58] K. A. Andrianov u. I. A. Lavygin, Vysokomolekul. Soedinenija 7, 1585 (1965); Chem. Abstr. 64, 822 (1966).

[59] K. A. Andrianov u. I. A. Lavygin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 1895; Chem. Abstr. 64, 5220 (1966).

[60] K. A. Andrianov, I. A. Lavygin u. N. V. Pertsova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy 1, 1001 (1965); Chem. Abstr. 64, 6761 (1966).

[61] K. A. Andrianov u. I. A. Lavygin, Vysokomolekul. Soedinenija 7, 1000 (1965); Chem. Abstr. 63, 10122 (1965).

[62] K. A. Andrianov, I. A. Lavygin u. Yu. A. Shvetsov, Ž. obšč. Chim. 35, 689 (1965); Chem. Abstr. 63, 4325 (1965).

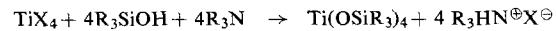
[63] K. A. Andrianov, Sh. V. Pichkhadze, A. I. Nogaideli u. Ts. N. Vardosanidze, Soobščenija Akad. Nauk Gruz. SSR 33, 557 (1964); Chem. Abstr. 62, 647 (1965).

[64] K. A. Andrianov, I. A. Lavygin, R. I. Kolzova, G. S. Tubyanskaya u. Yu. A. Shvetsov, UdSSR.-Pat. 165897 (1963); Chem. Abstr. 62, 6637 (1965).

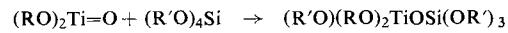
c) Durch heterolytische Spaltung von Siloxanen mit Titan tetrahalogeniden^[84, 93, 94]:



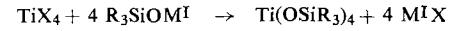
d) Durch Silylierung von Titan tetrahalogeniden mit Silanolen in Gegenwart tertiärer Amine^[84]:



e) Durch Abbau von Alkoxytitanoxanen mit Alkoxy silanen^[84, 95]:



f) Durch doppelte Umsetzung von Alkali-^[84, 96, 97] oder Schwermetallsilanaten^[84, 98] mit Titan tetrahalogeniden:



[65] H. H. Takimoto u. J. B. Rust, US.-Pat. 3153000 (1960); Chem. Abstr. 62, 258 (1965).

[66] B. P. Block u. E. G. Meloni, Inorg. Chem. 4, 111 (1965).

[67] K. A. Andrianov u. I. A. Lavygin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1963, 1857; Chem. Abstr. 60, 2887 (1964).

[68] K. A. Andrianov, Sh. V. Pichkhadze, V. M. Novikov u. I. A. Lavygin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 2138; Chem. Abstr. 58, 10169 (1963).

[69] S. R. Rafikov, K. A. Andrianov, S. A. Pavlova, I. I. Tverdokhlebova u. Sh. V. Pichkhadze, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 1581; Chem. Abstr. 58, 1542 (1963).

[70] K. A. Andrianov u. Sh. V. Pichkhadze, Vysokomolekul. Soedinenija 4, 1011 (1962); Chem. Abstr. 58, 14111 (1963).

[71] K. A. Andrianov u. Sh. V. Pichkhadze, Vysokomolekul. Soedinenija 4, 839 (1962); Chem. Abstr. 58, 12684 (1963).

[72] J. B. Rust, US Dept. Commerce, Office Techn. Serv., AD 262701 (1961); Chem. Abstr. 58, 6979 (1963).

[73] L. W. Breed u. W. J. Haggerty Jr., J. org. Chemistry 27, 257 (1962).

[74] K. A. Andrianov, Sh. V. Pichkhadze u. I. V. Bochkareva, Vysokomolekul. Soedinenija 3, 1321 (1961); 4, 256 (1962); Chem. Abstr. 57, 12702, 1041 (1962).

[75] K. A. Andrianov, Sh. V. Pichkhadze u. V. V. Komarova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 261; Chem. Abstr. 57, 2381 (1962).

[76] H. H. Takimoto u. J. B. Rust, J. org. Chemistry 26, 2467 (1961).

[77] I. Haiduc, Studii Cercetări Chim. 13, 813 (1965).

[78] K. A. Andrianov: Metalorganic Polymers (Polymer Reviews, Vol. 8). Interscience, New York 1965.

[79] K. A. Andrianov: Polimery s neorganicheskimi glavnymi tsepyami molekul. Izdatelstvo Akad. Nauk SSSR, Moskau 1962.

[80] K. A. Andrianov: Synthesis of organometalloid polymers. Chem. Soc. (London) Spec. Publ. No. 15, S. 90ff. (1961).

[81] Tamas Szekely, Magyar Kémikusok Lapja 16, 362 (1961).

[82] K. A. Andrianov, J. Polymer. Sci. 52, 257 (1961).

[83] K. A. Andrianov, Soc. chem. Ind. (London) Monograph 13, 75 (1961).

[84] I. Shihara, W. T. Schwartz Jr. u. H. W. Post, Chem. Reviews 61, 1 (1961).

[85] R. Feld u. P. L. Cowe: The Organic Chemistry of Titanium. Butterworth, London 1965, S. 96ff.

[86] D. C. Bradley u. I. M. Thomas: J. chem. Soc. (London) 1959, 3404.

[87] J. B. Rust, H. H. Takimoto u. G. C. Denault, J. org. Chemistry 25, 2040 (1960).

[88] Yasuaki Nakaido, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zassi) 67, 236 (1964); Chem. Abstr. 61, 9519 (1964).

[89] H. J. Cohen, J. organometallic Chem. 5, 413 (1966).

[90] Z. N. Nudelman u. A. S. Novikov, UdSSR.-Pat. 132634 (1960); Chem. Abstr. 55, 10320 (1961).

In Tabelle 2 sind die auf diese Weise gewonnenen Titanosiloxane mit ihren wichtigsten physikalischen Konstanten aufgeführt. Die einfachen Titanosiloxane sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten oder tief-schmelzende kristalline Feststoffe, die in organischen Lösungsmitteln meist gut löslich sind. Die Verbindungen sind ausnahmslos monomer und weisen, abgesehen von wenigen Ausnahmen, am Titanatom die Koordinationszahl 4 auf. Nur bei Gegenwart mehrzähliger Komplexliganden wie $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_3$ kann die Koordinationszahl 5 erreicht werden [89].

Tabelle 2 Heterosiloxane des Titans.

	Verb. [a]	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Lit.
(11)	$\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$	—	110/10	[84,88]
(12)	$\text{Ti}(\text{OSiEt}_3)_4$	96	176–178/2,5	[84,91]
(13)	$\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)_4$	501–505	370/1	[78,84,91, 97,101]
(14)	$\text{Ti}(\text{OSiEt}_2\text{Me})_4$	—	196/6	[84,91]
(15)	$\text{Ti}(\text{OSiEtMe}_2)_4$	—	140–142/5	[91]
(16)	$\text{Ti}(\text{OSiPr}_2\text{Me})_4$	—	186/3	[84]
(17)	$\text{Ti}(\text{OSiBu}_2\text{Me})_4$	99–101	195/3,5	[91]
(18)	$\text{Ti}(\text{OSiPhMe}_2)_4$	—	274–275/7	[84]
(19)	$\text{Ti}(\text{OSiPh}_2\text{Me})_4$	—	370–374/6	[84,100]
(20)	$\text{Ti}(\text{OSiPhEt}_2)_4$	—	300–305/5	[91]
(21)	$\text{TiCl}(\text{OSiMe}_3)_3$	—	103–105/10	[84]
(22)	$\text{TiCl}_2(\text{OSiMe}_3)_2$	—	67/3	[84,94,102]
(23)	$\text{TiCl}_2(\text{OSiMe}_2\text{Et})_2$	—	114–118/9	[102]
(24)	$\text{TiCl}_2(\text{OSiMeEt}_2)_2$	—	127–135/2	[102]
(25)	$\text{TiCl}_3(\text{OSiMe}_3)$	—	67/3	[84,94,102]
(26)	$\text{TiCl}_3(\text{OSiMe}_2\text{Et})$	—	94–98/17	[102]
(27)	$\text{TiCl}_3(\text{OSiMeEt}_2)$	—	122–126/9	[102]
(28)	$\text{TiBr}_3(\text{OSiMe}_3)$	32–34	102–104/10	[102]
(29)	$\text{TiClCp}_2(\text{OSiMe}_3)$	137,7	—	[99]
(30)	$\text{TiClCp}_2(\text{OSiPh}_3)$	210–212	—	[96]
(31)	$\text{TiCp}(\text{OSiMe}_3)_3$	—	138–139/4	[99]
(32)	$\text{TiCp}_2(\text{OSiPh}_3)_2$	208–210	—	[96]
(33)	$\text{Ti}(\text{iPr})(\text{OSiMe}_3)_3$	—	91–93/8	[88]
(34)	$\text{Ti}(\text{iPr})_2(\text{OSiMe}_3)_2$	—	120/14	[84,88]
(35)	$\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{OSiEt}_3)_2$	—	144–146/1,5	[92]
(36)	$\text{Ti}(\text{OPr})_3(\text{OSiMe}_3)$	—	114/13	[84]
(37)	$\text{Ti}(\text{OBu})(\text{OSiMe}_3)_3$	—	76–77/2	[84]
(38)	$\text{Ti}(\text{OBu})(\text{OSiEt}_3)_3$	—	182/4	[92]
(39)	$\text{Ti}(\text{OBu})_2(\text{OSiEt}_3)_2$	—	186–188/6	[33,90]
(40)	$\text{Ti}(\text{OBu})_3(\text{OSiMe}_3)$	—	176–177/8	[100]
(41)	$\text{Ti}(\text{OPr})_3\text{OSi}(\text{OPr})_3$	—	125–126/1	[84]
(42)	$\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{OSi}(\text{OBu})_3$	—	75–78/10 ⁻⁵	[84]
(43)	$\text{Ti}(\text{OSiEt}_3)(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	166–168	—	[89]
(44)	$\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	270–271	—	[89]
(45)	$\text{Ti}(\text{OSiPh}_2\text{Me})(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	172–174	—	[89]

[a] Abkürzungen: Me = CH_3 , Et = C_2H_5 , Ph = C_6H_5 , Pr = $n\text{-C}_3\text{H}_7$, Bu = $n\text{-C}_4\text{H}_9$, Cp = Cyclopentadienyl, iPr = $i\text{-C}_3\text{H}_7$, iBu = $i\text{-C}_4\text{H}_9$.

[91] N. F. Orlov, B. N. Dolgov u. M. G. Voronkov, Khim. i prakt. primenenie kremneorg. soedinenii, Trudy konf., Leningrad 1958, Nr. 1, S. 161; Chem. Abstr. 54, 4360 (1960).

[92] K. A. Andrianov u. V. V. Astakhin, Doklady Akad. Nauk SSSR 127, 1014 (1959); Chem. Abstr. 54, 266 (1960).

[93] K. A. Andrianov u. N. A. Kurasheva, UdSSR.-Pat. 128020 (1960); Chem. Abstr. 55, 1445 (1961).

[94] K. A. Andrianov u. N. A. Kurasheva, Doklady Akad. Nauk SSSR 131, 825 (1960); Chem. Abstr. 54, 15054 (1960).

[95] A. N. Nesmeyanov, O. V. Nogina, A. M. Berlin u. Yu. P. Kudryavtsev, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1960, 1206; Chem. Abstr. 55, 352 (1961).

[96] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 39 (1962).

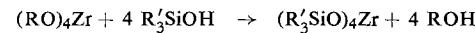
[97] V. Gutmann u. A. Meller, Mh. Chem. 91, 519 (1960).

[98] B. N. Dolgov, N. F. Orlov u. M. G. Voronkov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1958, 1408; Ž. prikl. Chim. 32, 463 (1959).

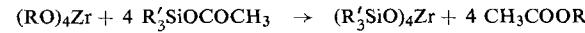
[99] A. N. Nesmeyanov, O. V. Nogina, A. M. Berlin, A. S. Girshovich u. G. V. Shatalov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1961, 2146; Chem. Abstr. 57, 11221 (1962).

Nach Untersuchungen von Andrianov und Zhdanov [103] ist die hydrolytische Beständigkeit der Ti–O–Si-Bindung erfreulich hoch. Bei Verbindungen vom Typ $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}]_3$ oder 4M^{III} oder IV ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Al}, \text{Sn}$) nimmt die Beständigkeit der MOSi-Bindung gegenüber Hydrolyse in der Reihe $\text{Ti} > \text{Al} > \text{Sn}$ im Verhältnis 2220:27,2:1 ab. Die hydrolytische Beständigkeit von Verbindungen dieses Typs hängt jedoch erwartungsgemäß auch stark vom Charakter der organischen Substituenten am Silicium ab. Sperrige Gruppen erhöhen die Hydrolysestabilität einer Verbindung beträchtlich.

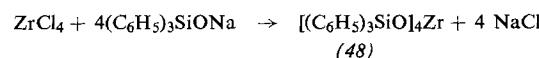
Bradley und Mitarbeiter [86, 104] haben in ihre Arbeiten über Titanosiloxane auch analoge Verbindungen des Zirkoniums einbezogen. Zur Darstellung derartiger Verbindungen mit Zr–O–Si-Bindung dienten zwei Verfahren, die auch bei Titanosiloxanen mit Erfolg angewendet worden waren. Zirkoniumtetraalkoxide reagieren in siedendem Benzol mit Trialkylsilanolen unter Bildung von Tetrakis(trialkylsiloxy)zirkonium:



Die Ausbeuten betragen bei laufender Abtrennung des Alkohols durch azeotrope Destillation mit Benzol über 70 %. Verbindungen des gleichen Typs lassen sich auch aus Zirkoniumalkoxiden und Trialkylsilyl-acetaten gewinnen. Dabei liegen die Ausbeuten über 50 %.



Auch nach dem Prinzip der Alkalihalogenidabspaltung lassen sich Zirkonosiloxane leicht und in hohen Ausbeuten darstellen. Nach dieser Methode wurde Tetrakis(triphenylsiloxy)zirkonium (48) erhalten [97].



Die Zirkonosiloxane sind farblose destillierbare Substanzen, die ähnlich den Titanosiloxanen nur wenig hydrolysieren. Die gezielte partielle Hydrolyse in Dioxan führt zu polymeren Organosiloxanzirkoniumoxiden wechselnder Zusammensetzung [105]. Die Totalhydrolyse liefert Silanole und Zirkoniumhydroxid. Die bisher bekannten Zirkonosiloxane sind im Gegensatz zu den Titanosiloxanen durch ein Assoziationsbestreben charakterisiert, das stark vom Raumbedarf der am Silicium gebundenen Liganden R bestimmt wird. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben verschiedene Oligomerisierungssgrade [86]: Die völlig *äthyl*substituierte Verbindung (47) ist monomer, die *permethylierte* Verbindung (46) hingegen dimer aufgebaut. Es liegt nahe, hierfür eine Brückenstruktur mit der Koordinationszahl 5 an den Zirkoniumatomen anzunehmen.

[100] K. A. Andrianov u. N. V. Delazari, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1960, 1712; Chem. Abstr. 55, 8331 (1961).

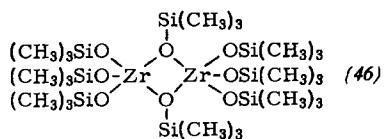
[101] C. A. Brown, US Dept. Commerce, Office Techn. Serv., PB Rep. 135739; Chem. Abstr. 54, 10623 (1960).

[102] B. N. Dolgov, N. F. Orlov u. M. G. Voronkov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1959, 1408.

[103] K. A. Andrianov u. A. A. Zhdanov, Vysokomolekul. Soedinenija 1, 894 (1959); Chem. Abstr. 54, 9348 (1960).

[104] C. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis u. I. M. Thomas, J. chem. Soc. (London) 1961, 2601.

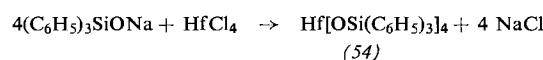
[105] D. C. Bradley u. C. Prevedorou-Demas, J. chem. Soc. (London) 1964, 1580.



Das NMR-Spektrum von CCl_4 -Lösungen dieser Substanz zeigt aber bei Raumtemperatur nur ein Protonensignal, was für einen raschen Platzwechsel der Liganden an den Zirkoniumatomen oder aber für ein recht mobiles Oligomerisierungsgleichgewicht spricht (vgl. z.B. [106]).

Zur Darstellung polymerer Organozirkonosiloxane wird die Umsetzung von Diphenyl-dichlorsilan mit Orthozirkonsäure-propylestern beschrieben, die zu Polymeren vom Typ $[(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O})_m-\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2-\text{O}]$ führt [107].

Über Heterosiloxane des Hafniums berichteten bislang zwei Arbeitskreise. Bradley und Mitarbeiter [104] geben das IR-Spektrum von $\text{Hf}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_4$ (53), jedoch weder Darstellung noch Eigenschaften dieser Verbindung an. Gutmann und Mitarbeiter [97] erhielten Tetrakis(triphenylsiloxy)hafnium (54) durch Umsetzung von Natrium-triphenylsilanolat mit Hafniumtetrachlorid in siedendem Xylool.



Tetrakis(triphenylsiloxy)hafnium bildet weiße Kristalle vom $F_p = 383^\circ\text{C}$, die aus Benzol oder Toluol umkristallisiert werden können. Beim Schmelzen zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung von Kohlenstoff. Für ein Assoziationsbestreben der Hafnium-Siloxane liegen keine Anhaltspunkte vor. Die physikalischen Konstanten einiger Heterosiloxane des Zirkons und Hafniums sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Heterosiloxane des Zirkoniums, Hafniums, Vanadins, Niobs und Tantals.

	Verb. [a]	Fp ($^\circ\text{C}$)	Kp ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)	Lit.
(46)	$[\text{Zr}(\text{OSiMe}_3)_4]_2$	152	135/0,1	[86]
(47)	$\text{Zr}(\text{OSiEt}_3)_4$	—	147/0,1	[86]
(48)	$\text{Zr}(\text{OSiPh}_3)_4$	410	$360/10^{-4}$ [b]	[97]
(49)	$\text{Zr}(\text{OSiMe}_2\text{Et})_4$	105	105/0,1	[86]
(50)	$\text{Zr}(\text{OSiMeEt}_2)_4$	30	120/0,1	[86]
(51)	$\text{Zr}(\text{OSiMe}_2\text{Pr})_4$	60	103/0,05	[86]
(52)	$\text{Zr}(\text{OSiMe}_2\text{iPr})_4$	—	110/0,1	[86]
(53)	$\text{Hf}(\text{OSiEtMe}_2)_4$	—	—	[104]
(54)	$\text{Hf}(\text{OSiPh}_3)_4$	383	$360/10^{-4}$ [b]	[97]
(55)	$\text{VO}(\text{OSiMe}_3)_3$	—18	100/10	[113,117]
(56)	$\text{VO}(\text{OSiEt}_3)_3$	—	198—201/13	[111,117]
(57)	$\text{VO}(\text{OSiPh}_3)_3$	228	—	[114,115,117]
(58)	$\text{VO}(\text{OSiMe}_2\text{Et})_3$	—	124—126/7	[117]
(59)	$\text{VO}(\text{OSiMeEt}_2)_3$	—	169—170/5	[117]
(60)	$\text{VO}(\text{OSiPhEt}_2)_3$	—	263—268/1,5	[117]
(61)	$\text{VOCl}(\text{OSiMe}_3)_2$	—	53/1	[118]
(62)	$\text{VOCl}_2(\text{OSiMe}_3)$	—39	35—36/1	[118]
(63)	$\text{VS}(\text{OSiPh}_3)_3$	200—202	—	[114]
(64)	$\text{V}(\text{OSiPh}_3)_4$	264—268	—	[114—116]
(65)	$\text{V}(\text{O}i\text{Pr})(\text{OSiMe}_3)_2$	—	63—67/1,5	[115]
(66)	$\text{V}(\text{O}i\text{Pr})_2(\text{OSiMe}_3)$	—	73—74/2,5	[115]
(67)	$\text{Nb}(\text{OSiMe}_3)_5$	—	120/0,1	[86]
(68)	$\text{Nb}(\text{OSiMe}_2\text{Et})_5$	—	$140/10^{-4}$	[86]
(69)	$\text{Ta}(\text{OSiMe}_3)_5$	80	84/0,05	[86]
(70)	$\text{Ta}(\text{OSiEt}_3)_5$	210	210/0,1	[86]
(71)	$\text{Ta}(\text{OSiMeEt}_2)_5$	180	170/0,1	[86]
(72)	$\text{Ta}(\text{OSiMe}_2\text{Et})_5$	135	135/0,1	[86]

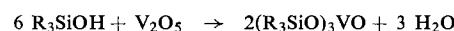
[a] Abkürzungen s. unter Tabelle 2; [b] Sublimation.

[106] E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 4, 769 (1965).

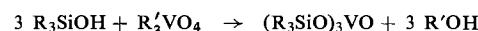
[107] T. P. Avilova, V. T. Bykov, V. Yu. Glushchenko u. V. P. Marinin, Vysokomolekul. Soedinenija 8, 11 (1966); Chem. Abstr. 64, 14 206 (1966).

V. Siloxanverbindungen von Vanadin, Niob und Tantal

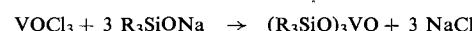
Heterosiloxane des fünfwertigen Vanadins vom Typ $(\text{R}_3\text{SiO})_3\text{VO}$, die auch als Triorganosilyl-vanadate oder Vanadinsäure-triorganosilylester klassifiziert werden können, ließen sich auf acht Synthesewegen darstellen und in reiner Form isolieren. M. G. Voronkov und Mitarbeiter [91, 108, 109] bedienten sich der Umsetzung von Triorganosilanolen mit Vanadinpentoxid, die bei laufender Abführung des mit den Komponenten im Gleichgewicht stehenden Wassers die gesuchten Produkte in 50—80 % Ausbeute liefert.



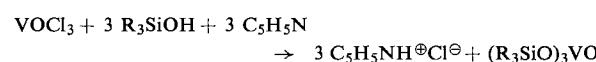
Die gleichen Silyvanadate entstehen auch bei der doppelten Umsetzung von Triorganosilanolen mit Alkylorthovanadaten (Ausbeute ca. 90 %).



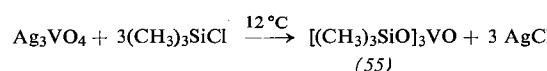
Anstelle von V_2O_5 und R_3VO_4 lässt sich auch VOCl_3 als vanadinhaltige Komponente verwenden. Der Ersatz von Halogen durch die Triorganosiloxy-Reste von Alkalisisolanolaten führt fast quantitativ zu den gesuchten Verbindungen.



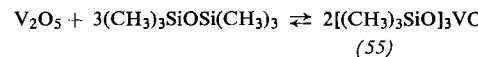
Bei Gegenwart von Halogenwasserstoffakzeptoren wie Pyridin lassen sich auch Silanole mit VOCl_3 umsetzen (Ausbeute 60—80 %).



Schmidt und Schmidbaur erhielten die Verbindungen gleichzeitig und unabhängig auf anderen Wegen [110]. Silberorthovanadat zeigte mit Trimethylchlorsilan in Benzol oder Methylenchlorid eine zwar heterogene, aber fast vollständige Reaktion:



Des weiteren waren geringe Mengen von Silyvanadat auch aus V_2O_5 und Hexamethydisiloxan zu erhalten.



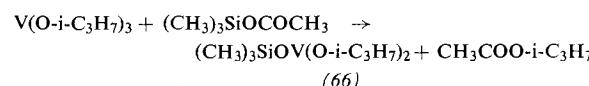
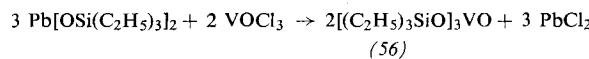
Hier sind die Ausbeuten jedoch unbefriedigend (<10 %). Weitere Methoden zur Knüpfung der V—O—Si-Bindung sind die Umsetzung von Vanadin-oxidchlorid

[108] N. F. Orlov, B. N. Dolgov u. M. G. Voronkov, Doklady Akad. Nauk SSSR 122, 246 (1958); Chem. Abstr. 53, 2076 (1959).

[109] N. F. Orlov u. M. G. Voronkov, UdSSR-Pat. 112939 (1958); Chem. Abstr. 53, 5131 (1959).

[110] M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 220 (1959).

mit Bleisilanaten^[111] und die „Alkoxy-Acyloxy-Reaktion“^[112]:



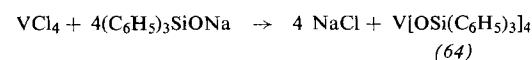
Somit sind fast alle Verfahren, die zur Darstellung von Titanosiloxanverbindungen Verwendung gefunden haben, auch zur Darstellung von Heterosiloxanen des Vanadins geeignet^[113–116].

In Tabelle 3 sind die physikalischen Konstanten der nach den genannten Verfahren erhaltenen Verbindungen zusammengestellt. Die aliphatisch substituierten Vertreter der Reihe sind stark feuchtigkeitsempfindliche, farblose Substanzen, die sich bei Zutritt von Wasserspuren sofort intensiv rot färben. Die Verbindungen sind thermisch relativ stabil und zerfallen erst



bei hohen Temperaturen unter Abspaltung von Hexalkyldisiloxan und Bildung polymerer Trialkylsilylmetavanadate, die als braune, in organischen Lösungsmitteln schwer lösliche und nur langsam hydrolysierende Produkte entstehen^[118]. Tris(trimethylsilyl)vanadat (55) ist noch bei 230 °C unzersetzt destillierbar. Die phenylsubstituierten Glieder zeigen neben ihrer thermischen Resistenz auch beachtliche Stabilität gegen Wasser, so daß sie oft durch Auswaschen mit Wasser (!) gereinigt werden konnten^[114]. Es liegt nahe, hierfür vor allem sterische Effekte verantwortlich zu machen.

Heterosiloxane des vierwertigen Vanadins wie (64) wurden durch Umsetzung von VCl₄ mit Alkalisilanaten erhalten.



Tetrakis(triphenylsiloxy)vanadin (64) ist der einzige eindeutig charakterisierte Vertreter dieser Reihe. Die Verbindung ist wegen der in ihr auftretenden Viererkoordination von Sauerstoffatomen um das Zentralatom Vanadin in der Oxidationsstufe +4 interessant

[111] K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov u. E. A. Kashutina, Doklady Akad. Nauk SSSR 126, 1261 (1959); Chem. Abstr. 53, 21624 (1959).

[112] Yasuaki Nakaido u. Haruo Oashi, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi) 68, 2438 (1965); Chem. Abstr. 64, 12712 (1966).

[113] H. J. Cohen, US.-Pat. 2994711 (1959); Chem. Abstr. 56, 4795 (1962).

[114] M. M. Chamberlain, G. A. Jabs u. B. B. Wayland, J. org. Chemistry 27, 3321 (1962).

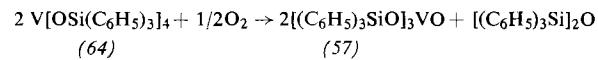
[115] M. M. Chamberlain, G. Kern, G. A. Jabs, D. Germanas, A. Greene, K. Brain u. B. B. Wayland, US Dept. Commerce, Office Techn. Serv., PB Rep. 152086 (1960); Chem. Abstr. 58, 2508 (1963).

[116] H. J. Cohen, US.-Pat. 3086983 (1961); Chem. Abstr. 60, 553 (1964)..

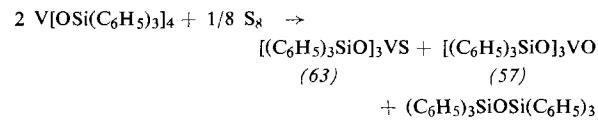
[117] N. F. Orlov, B. N. Dolgov u. M. G. Voronkov, Doklady Akad. Nauk SSSR 122, 246 (1958).

[118] H. Schmidbaur, Dissertation, Universität München 1960.

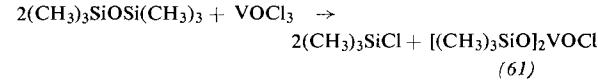
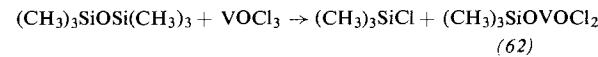
(vgl. [119]). (64) geht bei Gegenwart von Luftsauerstoff allmählich in Tris(triphenylsilyl)orthovanadat (57) über^[114].



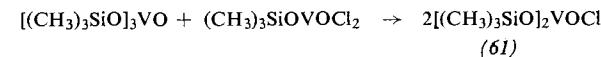
Die Umsetzung mit Schwefel liefert die entsprechende Thiovanadatverbindung (63)^[114], die wie ihr Sauerstoffanaloges gegen kaltes Wasser stabil und noch oberhalb 200 °C recht beständig ist.



Umsetzungen von VOCl₃ mit Hexamethyldisiloxan lieferten erstmals auch Trimethylsiloxy-derivate der Dichlor- und Monochlorvanadinsäure^[110, 118].



Die Siloxanspaltung verläuft in Stufen und bleibt, wenn das Trimethylchlorsilan nicht aus dem Gleichgewicht entfernt wird, beim Dichlorvanadat (62) stehen. Wird das Gleichgewicht verschoben, so entsteht das Monochlorvanadat (61). Die beiden Silylchlorvanadate können umgekehrt auch durch die Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Trimethylsilylorthovanadat bzw. -chlorvanadat erhalten werden. Schließlich lassen sich Orthovanadat und Dichlorvanadat glatt komproportionieren:

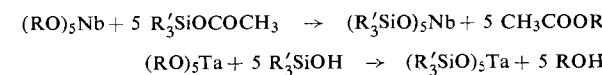


(61) und (62) sind hellgelbe bzw. gelbe Flüssigkeiten, die von Feuchtigkeitsspuren leuchtendrot verfärbt werden. In Wasser werden sie unter Bildung von Chlorwasserstoff, Trimethylsilanol und Vanadinsäure hydrolysiert. Im Vakuum sind sie zwar unzersetzt destillierbar, zerfallen aber bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan.

Heterosiloxane des Vanadins wurden für eine Verwendung als Petroleum-Crackkatalysatoren und Korrosionsinhibitoren, sowie als Treibstoff- und Farbstoffzusätze vorgeschlagen und als solche patentiert^[140, 113, 116]. Eine Bestätigung ihrer Leistungsfähigkeit steht jedoch noch aus.

Polymere mit der Struktureinheit V—O—Si^[120] entstehen beispielsweise bei der Umsetzung von VCl₄ mit Diphenylsilanol^[115].

Während Vanadin nur Siloxanverbindungen des Typs (R₃SiO)₄V und (R₃SiO)₃VO zu bilden vermag, beobachtet man bei Niob und Tantal ausschließlich Heterosiloxane der allgemeinen Formel (R₃SiO)₅Nb bzw. (R₃SiO)₅Ta^[86, 104]. Diese Verbindungen lassen sich nach den gleichen Methoden synthetisieren, wie sie schon bei Ti, Zr und V angewendet wurden, z.B.:



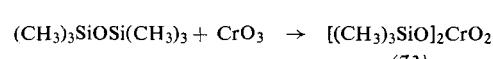
[119] G. F. Kokoszka, H. C. Allen jr. u. G. Gordon, Inorg. Chem. 5, 91 (1966).

Die in Tabelle 3 aufgeführten Vertreter dieser Verbindungsgruppe sind farblose Flüssigkeiten oder kristalline Festkörper, die im Vakuum ohne Zersetzung flüchtig sind. Sie sind durchwegs monomer und weisen demnach am Metallatom die Koordinationszahl 5 auf. Ob die Liganden trigonal bipyramidal oder tetragonal monopyramidal angeordnet sind, ist nicht bekannt. Spektroskopische Untersuchungen stehen noch aus. Heterosiloxane des Niobs und Tantals sind ausnahmslos empfindlich gegen Hydrolyse und Alkoholyse. Sie gleichen in ihren Eigenschaften weitgehend den entsprechenden Alkoholaten.

Wie Bradley und Mitarbeiter^[121] kürzlich mitteilten, entstehen bei der vorsichtigen Hydrolyse von Pentakis(trimethylsiloxy)tantal im Gegensatz zu Verbindungen vom Typ $\text{El}(\text{OR})_5$ (El = Element der Gruppe Va des Periodensystems), jedoch in Analogie zu $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ und $\text{Zr}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$, lösliche Polymere vom Typ $\{\text{TaO}_x[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{(5-2x)}\}_n$. Weitere polymere Siloxane des Nb und Ta werden in einem bereits erwähnten Bericht beschrieben^[120].

VI. Siloxanverbindungen von Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran

Von Heterosiloxanen des Chroms sind bisher hauptsächlich Vertreter beschrieben worden, die das Element in seiner sechswertigen Stufe enthalten. Das Arbeiten mit Chromsiloxanen (Silylchromaten) erwies sich als außerordentlich gefährlich und führte sehr oft zu verheerenden Explosionen^[122–124]. Es muß daher auch an dieser Stelle eindringlich vor einem sorglosen Umgang mit diesen Verbindungen gewarnt werden! Bis(trimethylsilyl)chromat $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{CrO}_2$ (73), eine leuchtend orangefarbene Flüssigkeit, ist aus wasserfreiem Chromtrioxid und Hexamethyldisiloxan in guten Ausbeuten darstellbar.



Diese heterolytische Spaltung der Disiloxanbrücke durch Chromtrioxid verläuft analog wie jene mit Schwefel- und Selentrioxid^[125–127]. Schon unter milden Bedingungen wird eine vollständige Umsetzung des Chromtrioxids in überschüssigem Siloxan beobachtet^[124]. Das Produkt kann durch vorsichtige Vakuumdestillation rein erhalten werden, jedoch kommt es hierbei häufig ohne erkennbaren Anlaß zur Explosion. Auch wenn Explosionen ausblieben, konnte ein langsamer Zerfall der Verbindung unter Abscheidung dunkler, niederer Chromoxide beobachtet werden. Bis(trimethylsilyl)chromat, $K_p = 60^\circ\text{C}/0,2 \text{ Torr}$ und $n_D^{20} = 1,4937$, wird von

[120] M. M. Chamberlain, US Dept. Commerce, Office Techn. Serv., AD 601415 (1964); Chem. Abstr. 62, 1311 (1965).

[121] D. C. Bradley u. C. Prevedorou-Demas, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1139.

[122] F. C. Saunders, Chem. and Ind. 1960, 523.

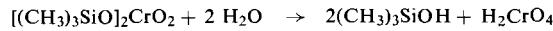
[123] E. W. Abel, Z. Naturforsch. 15b, 57 (1960).

[124] M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 704 (1958).

[125] M. Schmid u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 470 (1958).

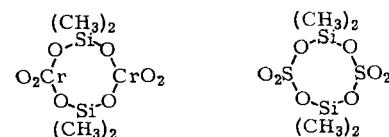
[126] M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 93, 878 (1960).

[127] M. Schmidt, I. Ruidisch u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 94, 2451 (1961).

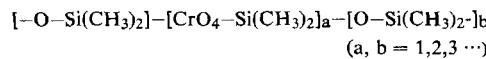


Wasser sofort in Chromsäure und Trimethylsilanol gespalten. Die quantitative Bestimmung der Chromsäure kann zur Analyse der Verbindung dienen.

Versuche mit Dimethylpolysiloxan sowie Octamethylcyclotetrasiloxan an Stelle von Hexamethyldisiloxan^[118] haben gezeigt, daß auch in diese Verbindungen CrO_3 eingelagert werden kann. Es entstehen tiefgelbe Siliconöle, in denen aber nicht alle Si–O–Si-Brücken in Si–O–CrO₂–O–Si-Brücken umgewandelt worden sind. Noch vor einer vollständigen Umsetzung tritt auch hier Zersetzung unter Abscheidung niederer Chromoxide ein. Eine destillative Abtrennung von reinem Dimethylsilyl-chromat, dem ebenso wie dem entsprechenden Sulfat eine dimere Konstitution mit Achtringstruktur zukommen sollte, wurde wegen der großen Explosionsgefahr nicht versucht.



Dem erhaltenen Produkt wird wohl die allgemeine Formel



am besten gerecht.

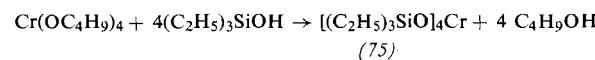
F. C. Saunders^[122] berichtet von einer heftigen Explosion, die sich beim Erhitzen eines Gemisches von Dimethylpolysiloxanen mit CrO_3 ereignete.

Die Lösungen von Chromsiloxanen in überschüssigem Hexamethyldisiloxan können als Oxidationsmittel für organische Verbindungen verwendet werden^[118]. CrO_3 oxidiert darin milder als etwa in Eisessig. Die Ausführbarkeit der Oxidation in homogenem nichtwäßrigem oder aprotischem Lösungsmittel kann oft von Vorteil sein. Eine Isolierung der gefährlichen Silylchromate ist zu diesem Zweck nicht nötig. Es genügt, die betreffenden Substanzen mit CrO_3 in Hexamethyldisiloxan umzusetzen.

Verbindungen mit Cr–O–Si-Gruppierung wurden auch auf anderen Wegen erhalten. So ergibt die Umsetzung von Chromylchlorid mit Natrium-triphenylsilanolat Bis(triphenyl)silylchromat vom $F_p = 138$ bis 140°C ^[115].



Siloxyverbindungen des vierwertigen Chroms lassen sich aus Cr^{IV}-Alkoholaten und Silanolen darstellen^[128].



Die dargestellten Silylchromate sind zusammen mit ihren physikalischen Konstanten in Tabelle 4 aufgeführt.

[128] J. S. Basi u. D. C. Bradley, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 305.

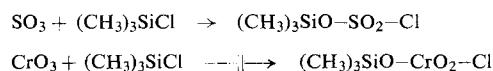
Tabelle 4. Heterosiloxane des Chroms, Urans, Rheniums, Eisens, Kobalts und Platins.

Verb. [a]	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Lit.
(73) CrO ₂ (OSiMe ₃) ₂	-20	60/0,2	[123,124]
(74) CrO ₂ (OSiPh ₃) ₂	138-140	-	[115]
(75) Cr(OSiEt ₃) ₄	-	-	[128]
(76) UCl ₂ (OSiEt ₂ Me) ₂	-	260/0,01	[18]
(77) U(OSiMe ₃) ₅	-	150/0,1 [b]	[19]
(78) U(OSiEt ₃) ₅	-	180/0,1 [b]	[19]
(79) U(OSiMe ₂ Et) ₅	-	155/0,1 [b]	[19]
(80) U(OSiMeEt ₂) ₅	-	160/0,1 [b]	[19]
(81) U(OSiMe ₃) ₆	-	180/0,1 [b]	[19]
(82) U(OSiEt ₃) ₆	-	195/0,05 [b]	[19]
(83) U(OSiMe ₂ Et) ₆	-	165/0,1 [b]	[19]
(84) U(OSiMeEt ₂) ₆	-	175/0,1 [b]	[19]
(85) ReO ₄ (SiMe ₃)	79,5-80,5	70/1 [b]	[134]
(86) [Fe(OSiMe ₃) ₃] ₂	179-181	-	[135,139]
(87) Li[Fe(OSiMe ₃) ₃] ₄	-	-	[135,139]
(88) Na[Fe(OSiMe ₃) ₃] ₄	-	-	[135,139]
(89) K[Fe(OSiMe ₃) ₃] ₄	-	-	[135,139]
(90) Me ₆ Sb[Fe(OSiMe ₃) ₃] ₄	193	190/1 [b]	[135,138]
(91) Co(OSiMe ₃) ₂	-	160-180/1 [b]	[146]
(92) Me ₃ PtOSiMe ₃	98	-	[5]

[a] Abkürzungen s. unter Tabelle 2; [b] Sublimation.

Silylchromate vom Typ R₃Si-O-CrO₂-O-SiR₃ haben bereits Verwendung als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation gefunden [129, 130]. (Polymere Chromosiloxane s. [120]).

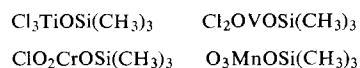
Versuche zur Darstellung von Halogenchromsäurederivaten der Silanole sind fehlgeschlagen [118]. Die von Schwefel- und Selentrioxid bekannte Reaktion von Säureanhydriden mit Halogensilanen [131, 132] ließ sich mit CrO₃ und Trimethylchlorsilan nicht verifizieren.



Während unterhalb 50 °C überhaupt keine Reaktion zu beobachten war, trat oberhalb 50 °C Redoxreaktion unter Chloorentwicklung ein.

Vorschriften über die Darstellung von Chromosiloxanen aus Siloxanen und CrO₂Cl₂ aus der Patentliteratur sind in diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung [133]. Eine solche Umsetzung müßte über Silylchlorchromate verlaufen. Es wäre jedoch nachzuweisen, ob sich diese Umsetzungen überhaupt in der gewünschten Weise realisieren lassen.

Aus der analogen Reihe von Verbindungen



sind demnach nur die beiden ersten darstellbar, während die beiden letzten (siehe unten) spontan autoxidieren.

Versuche zur Darstellung von Heterosiloxanen des Molybdäns und Wolframs nach herkömmlichen Methoden blieben lange erfolglos. Weder die Umsetzung

[129] Union Carbide Corp., Belg. Pat. 637740 (1963); Chem. Abstr. 62, 9255 (1965).

[130] Union Carbide Corp., Niederl. Pat. 298323 (1963); Chem. Abstr. 64, 14308 (1966).

[131] M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 657 (1958).

[132] M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 95, 47 (1962).

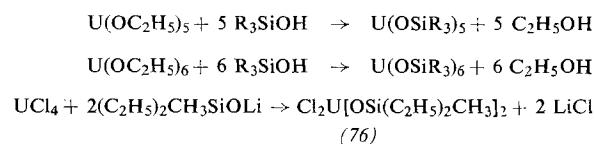
[133] F. E. Granchelli u. G. B. Walkers, US.-Pat. 2863891 (1958); Franz. Pat. 1179740 (1959).

von Siloxanen mit Molybdäntrioxid noch die Reaktion von Alkylchlorsilanen mit Silbermolybdat führten zu den gewünschten Verbindungen [118].

Molybdändioxiddichlorid ging mit Hexamethyldisiloxan zwar eine Reaktion ein, jedoch verhinderten anschließende Redoxreaktionen unter Abscheidung von Molybdänblau eine Isolierung der gesuchten Produkte. Verbindungen mit dem System Mo-O-Si sollen jedoch bei der Umsetzung von Natrium-triphenylsilanolat mit dem Dimethylformamid-Komplex von MoO(OH)₂Cl₂ entstehen [115]. Eine genaue Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen steht aber noch aus.

Polyheterosiloxane des Wolframs wurden von M. M. Chamberlain dargestellt [120]. Über definierte niedermolekulare Siloxy-Wolframverbindungen wurde aber auch hier bisher nichts bekannt.

Heterosiloxane des Actinidenelements Uran sind von D. C. Bradley und Mitarbeitern eingehend untersucht worden [18, 19]. Die Darstellung der Verbindungen gelang nach bereits mehrfach erwähnten Methoden:



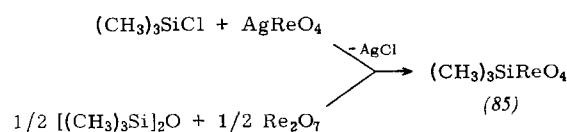
Die so erhaltenen Verbindungen des fünfwertigen Urans sind gelbbraune bis gelbgrüne, die des sechswertigen Metalls aber orangerote bis rote sublimierbare Festkörper; das einzige bisher bekannte Derivat des vierwertigen Urans fällt als grüne destillierbare Festsubstanz an. Wie durch Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Benzol festgestellt wurde, ist das vollständig mit Methylgruppen substituierte Silanolat des fünfwertigen Urans zu höheren Molekülaggregaten assoziiert; im Mittel ist es nahezu dimer (n = 1,77). Pentakis(triäthylsilyl)uranat(v) ist hingegen streng monomer aufgebaut. Eine derartige Abhängigkeit des Assoziationsgrades wurde bereits bei den Heterosiloxanen des Zirkoniums festgestellt. Die Silanolate des sechswertigen Urans sind demgegenüber ohne Rücksicht auf die Natur der organischen Substituenten monomer. Diese Beobachtung erscheint bei Betrachtung der sterischen Verhältnisse durchaus plausibel.

VII. Siloxanverbindungen von Mangan, Technetium und Rhenium

Heterosiloxane des Mangans sind bisher unbekannt. Es wurde mehrfach versucht, im Prinzip denkbare Verbindungen R₃SiOMnO₃ des siebenwertigen Mangans aus Trimethylchlorsilan und Silberpermanganat oder aus Hexamethyldisiloxan und Dimanganheptoxid darzustellen [118]. Hierbei trat jedoch stets Reduktion des siebenwertigen Mangans unter Abscheidung von Braунstein ein. Bei unvorsichtigem Arbeiten sind hierbei, wie bei den Chrom(vi)-Verbindungen, Explosionen eingetreten.

Analoge Umsetzungen mit Technetium-Verbindungen wurden nicht durchgeführt. Aufgrund der gegenüber Mangan stark verminderten Oxidationskraft des Tc^{VII} sollten Silyltechnetate jedoch durchaus darstellbar und ausreichend stabil sein.

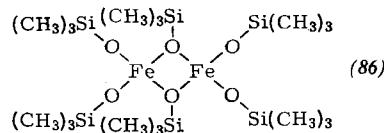
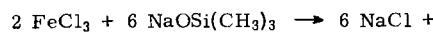
Die bemerkenswert stabile Rhenium-Siloxanverbindung (85) wurde schon vor einigen Jahren in sehr guten Ausbeuten dargestellt [134].



Trimethylsilylperrhenat bildet farblose Kristalle vom Fp = 79,5–80,5 °C, die in organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich sind. Bei der Hydrolyse entsteht neben Trimethylsilanol quantitativ Perrheniumsäure, die alkalimetrisch titriert werden kann.

VIII. Siloxanverbindungen von Eisen, Kobalt, Nickel und Platin

In den letzten Jahren sind einige niedermolekulare Heterosiloxane des dreiwertigen Eisens bekannt geworden [135–140]. Nach der Gleichung



entsteht in ätherischer Lösung dimeres Tris(trimethylsiloxy)eisen (86) in guten Ausbeuten [125, 139]. Die Verbindung bildet gelbgrüne, wachsartige Kristalle vom Fp = 179–181 °C, die in aprotischen organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich sind.

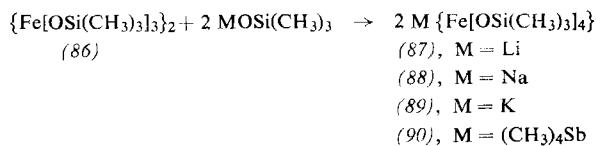
Analog den entsprechenden Aluminium- und Galliumderivaten [141, 142] kommt der Verbindung eine Struktur mit viergliedrigem Eisen-Sauerstoff-Ringsystem zu: Die in diesem Dimeren enthaltenen dreibindigen Sauerstoffatome verleihen den Verbindungen einen deutlich ungesättigten Charakter, der sich besonders bei den Additionen von Alkali- oder Pseudoalkali-silanaten äußert. Dabei wird das Vierring-System geöffnet, und beide Eisenatome erhalten je einen zusätzlichen Siloxyliganden. Auf diese Weise bleibt die Koordinationszahl 4 der Metalle erhalten, ohne daß energiereiche Brückenbindungen eingegangen werden müssen.

[134] M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 92, 2667 (1959).
[135] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 3600 (1962).

[136] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Angew. Chem. 74, 589 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 549 (1962).
[137] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 75, 137 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 94 (1963).

[138] H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 459 (1964).
[139] H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 836 (1964).
[140] H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 842 (1964).
[141] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Angew. Chem. 74, 328 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 328 (1962).
[142] H. Schmidbaur, Chem. Ber. 96, 2692 (1963).

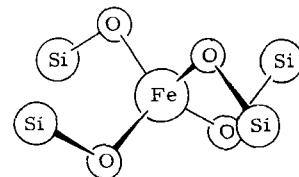
Nach der Gleichung



entstehen die Alkali- und Pseudoalkali-tetrakis(trimethylsiloxy)ferrate [135, 137, 139, 140] (87)–(90).

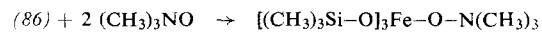
Die ionisch aufgebauten Verbindungen (87)–(89) sind schwach gelb und in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Sie lassen sich bis ca. 200 °C nicht schmelzen und sublimieren und zersetzen sich dann langsam unter Abscheidung von Fe₂O₃. Die gut ausgebildeten Kristalle des ionischen Tetramethylstibonium-tetrakis(trimethylsiloxy)ferrats (90) [137, 140] sind in polaren organischen Lösungsmitteln gut, in unpolaren aber ebenfalls nur wenig löslich. Sie schmelzen bei 193 °C und sublimieren bei 190 °C/1 Torr.

Kristallographische Untersuchungen an (90) [143] ergeben eine orthorhomatische Struktur der Raumgruppe P_{mmm} a = 13,508 Å; b = 11,958 Å; c = 9,81 Å; U = 1584,9 Å³; d_{gem.} = 1,25; d_{ber.} = 1,246.



Die Verbindung (90) ist damit isostrukturell mit den entsprechenden Tetrakis(trimethylsiloxy)aluminaten und -gallaten [143]. Die vier Sauerstoffatome sind tetraedrisch um das Eisenatom angeordnet.

Eine ähnliche Struktur kommt dem erst kürzlich dargestellten Komplex dieses Eisensiloxans mit Trimethylaminoxid zu. Diese Koordinationsverbindung entsteht nach



in nahezu quantitativer Ausbeute. Die blaßgelben, sehr hydrolyse- und autoxidationsempfindlichen Kristalle vom Fp = 86–90 °C lassen sich bei 145–148 °C/1 Torr destillieren. Die Donatorstärke des Trimethylaminoxids ist offenbar groß genug, die brückenständigen Siloxy-sauerstoffatome aus der Koordination mit dem Eisenatom zu verdrängen und eine Öffnung des Vierringes zu bewirken [143a].

Über polymere Eisen-Siloxanverbindungen berichten bisher lediglich zwei Arbeiten [144, 145]: K. A. Andrianov und Mitarbeiter [144] erhielten Polyheterosiloxane mit Fe–O–Si-Struktureinheiten aus wasserfreiem FeCl₃ und C₆H₅Si(OH)₂ONa, sowie bei der Umsetzung eines aus H₂O/C₄H₉OH/(C₆H₅)SiCl₃ dar-

[143] P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) 1963, 3200.

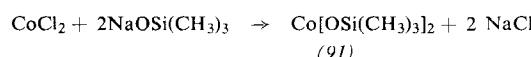
[143a] F. Schindler u. H. Schmidbaur, unveröffentlicht.

[144] K. A. Andrianov, T. N. Ganina u. N. N. Sokolov, Vysokomolekul. Soedinenija 4, 678 (1962); Chem. Abstr. 58, 9239 (1963).

[145] Distillers Co. Ltd., Brit. Pat. 978666 (1962); Chem. Abstr. 62, 6650 (1965).

gestellten Polyphenylsiloxans mit wässriger NaOH und Eisen(III)-ammoniumsulfat. Die Darstellung von Polyferrosiloxanen durch Behandlung des Monoalkalisalzes eines Organosilandiols oder -triols mit FeX_3 wird in einer Patentschrift beschrieben^[145]. Die so erhaltenen Verbindungen mit der Struktureinheit $-\text{Fe}(\text{OSiR}_3)-\text{OSiR}_2-\text{OSiR}_2-\text{O}-$ wurden nicht näher charakterisiert.

Über Heterosiloxane des Kobalts und Nickels ist bisher nur wenig bekannt geworden. Aus CoCl_2 und Natriumtrimethyl-silanolat entsteht nach



tiefblaues, wachsartig kristallines Bis(trimethylsiloxy)-kobalt (91)^[146], das bei $160-180^\circ\text{C}/1$ Torr sublimiert. Die paramagnetische Verbindung ist enorm sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, ihre Struktur ist noch nicht geklärt.

Neben dieser Verbindung wurden noch einige Polymere mit Co-O-Si- und Ni-O-Si-Struktureinheiten beschrieben, die thermisch außerordentlich stabil sein sollen und angeblich erst in heißem Wasser langsam hydrolysierten. Derartige Polymere werden aus Di-alkyldialkoxysilanen und Kobalt- bzw. Nickelacetat gewonnen. Auch die Umsetzung von Diorganosilanaten mit Kobaltchlorid führt zu Verbindungen dieses Typs^[147, 148].

Eine Arbeit von *Andrianov* und *Zhdanov*^[149] ist in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse. Danach gelang es bei der Umsetzung von $\text{RSi(OH)}_2\text{ONa}$ mit CoCl_2 bzw. NiCl_2 in Butanol

[146] *H. Schmidbaur*, Habilitationsschrift, Universität Marburg 1964.

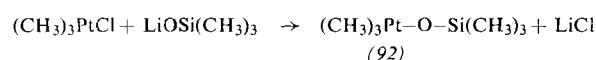
[147] Kobalt-Informationszentrum, Belg. Pat. 583 614 (1959); Chem. Abstr. 54, 14777 (1960).

[148] *C. Schneider u. G. Berg*, Makromolekulare Chem. 54, 171 (1962).

[149] *K. A. Andrianov u. A. A. Zhdanov*, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1959, 1590; Chem. Abstr. 54, 8687 (1960); s. auch *D. C. Bradley* in [2].

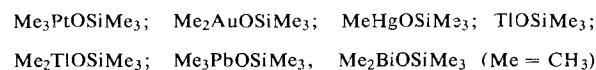
nicht, Verbindungen mit Co-O-Si- bzw. Ni-O-Si-Struktureinheiten zu erhalten. Bei Zusatz von AlCl_3 entsteht im Falle des CoCl_2 ein violettes, im Falle des NiCl_2 ein grünes Polymeres, das jedoch die gesuchten Struktureinheiten nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Al-O-Si-Bindungen enthält. Polykobaltsiloxane sind vor kurzem auf ihre thermochemischen Eigenschaften hin untersucht worden^[7].

Heterosiloxane der leichten und schweren Platinmetalle wurden bisher so gut wie gar nicht untersucht. Erst in jüngster Zeit konnten im Falle der Heterosiloxane des Platins Erfolge verzeichnet werden^[5]. Trimethylplatinchlorid setzt sich mit Lithium-trimethylsilanolat in Tetrahydrofuran unter Abscheidung von LiCl zu einem Hexamethylplatinsiloxan (92) um, das mit einigen Schwierigkeiten isoliert werden kann:



Die Verbindung (92) bildet farblose Kristalle vom $\text{Fp} = 98^\circ\text{C}$, die sich nicht unzersetzt sublimieren, jedoch aus Petroläther umkristallisieren lassen. Oberhalb 100°C zersetzt sich (92) unter Abscheidung von metallischem Platin. Das NMR-Spektrum ($\delta_{\text{CH}_3(\text{Pt})} = -69$ Hz; $\delta_{\text{CH}_3(\text{Si})} = -6,5$ Hz; $J^{(\text{H}-\text{C}-\text{Pt})} = 78,5$) bestätigt die geforderte Zusammensetzung ebenso wie das IR-Spektrum ($\nu_{\text{SiO}} = 904$; $\nu_{\text{SiC}} = 671, 615$; $\nu_{\text{PtC}} = 584, 558$; $\nu_{\text{PtO}} = 440$).

(92) schließt sich an die homologe Reihe der übrigen Heterosiloxane der Schwermetalle an:



und vervollständigt sie um ein weiteres wichtiges Glied^[5].

Anmerkung: Inzwischen erschien von *S. N. Borisov, M. G. Woronkov* und *E. Ya. Lukeviz* eine Monographie über „Sili-cium-Elementorganische Verbindungen“ (Verlag Chimija, Leningrad 1966), die auch die Thematik des vorstehenden Artikels eingehend behandelt.

Eingegangen am 4. Januar 1967 [A 593]