

Triphenylsiloxyverbindungen von Elementen der 4. Gruppe

Von

V. Gutmann und A. Meller

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen
Hochschule Wien

(*Eingegangen am 14. April 1960*)

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-germanium, Tetrakis-(triphenylsiloxy)-zirkonium und Tetrakis-(triphenylsiloxy)-hafnium wurden aus Natriumtriphenylsilanolat und den Tetrachloriden erhalten. Einige Eigenschaften der thermisch ziemlich beständigen Verbindungen werden beschrieben.

In letzter Zeit sind Ester von Silanolen mit den Säuren verschiedener Elemente beschrieben worden. Von den Elementen der 4. Gruppe sind die Tetrakis-(triphenylsiloxy)-verbindungen des Siliciums¹ und Titans bekannt. Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titani^{1,2,3} zeichnet sich durch hohe Stabilität und große Bildungstendenz aus; es sind bisher alle Versuche gescheitert, weniger als 4 Triphenylsiloxygruppen an das Titan zu binden, z. B. Bis-(triphenylsiloxy)-titandichlorid herzustellen. Selbst bei der Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl)-titandichlorid mit Natriumtriphenylsilanolat konnten wir nur Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titani in glatter Reaktion erhalten. Titannitridochlorid, für das kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, konnte in feindisperser Suspension in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln nicht mit Natriumtriphenylsilanolat zur Reaktion gebracht werden.

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-germanium, Tetrakis-(triphenylsiloxy)-zirkonium und Tetrakis-(triphenylsiloxy)-hafnium, welche bisher nicht beschrieben worden sind, konnten durch Reaktion der jeweiligen Tetra-

¹ V. A. Zeitler und Ch. A. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4618 (1957).

² B. N. Dolgov und N. F. Orlow, Dokl. Akad. Nauk USSR **117**, 617 (1957); ref. Chem. Zbl. **1959**, 2417.

³ B. N. Dolgov und N. F. Orlow, Izwest. Akad. Nauk USSR, Chem. Sci. **1957**, 1395, ref. Chem. Zbl. **1959**, 7434.

chloride mit Natriumtriphenylsilanolat hergestellt werden. Ähnlich dürfte mit Zinn(IV)-chlorid Tetrakis-(triphenyl-siloxy)-zinn entstehen, welches jedoch nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte.

Aus dem Verhalten der unreinen Sn-Verbindung ergibt sich, daß diese oberhalb 322° unt. Zers. schmilzt und von Wasser hydrolysiert wird.

Die Ge-Verbindung zeigt in ihrer thermischen und chemischen Beständigkeit große Ähnlichkeit mit Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan (hoher Schmelzpunkt, Sublimierbarkeit, Tab. 1). Die Schwerlöslichkeit in Benzol ist bei der Ge-Verbindung noch ausgeprägter, die Beständigkeit gegen Hydrolyse sowohl in saurem, als auch in basischem Medium etwa ebenso groß wie beim Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan.

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-zirkonium und Tetrakis-(triphenylsiloxy)-hafnium sind thermisch weniger beständig als die Ti-Verbindung. Sie zeigen etwas tiefere Schmelzpunkte (Tab. 1) und zersetzen sich beim Schmelzen im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen unter Abscheidung von Kohlenstoff. Die Zr-Verbindung kann noch durch Kurzwegsublimation gereinigt werden, während die Hf-Verbindung dabei teilweise zerstört wird. Auch die Hydrolysebeständigkeit der beiden Verbindungen ist geringer, als die der Ti-Verbindung; sie sind mit verd. Säuren und Basen verseifbar.

Tabelle 1. Eigenschaften der Tetrakis-(triphenylsiloxy)-verbindungen von Elementen der 4. Gruppe

Verbindung	Schmelzpunkt °C	Sublimations- punkt	Löslichkeit in Benzol	Verseifbarkeit durch Säuren und Basen
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Si$	235	249 (1 Torr)	sehr gut	nein
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Ge$	472 ^a	400° ^c	sehr gering	nein
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Sn$	322 ^a	Zers.	sehr gering	ja
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Ti$	502	360° ^c	sehr gering	nein
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Zr$	410 ^b	360° ^c	gut	ja
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Hf$	383 ^b	360° ^d	gut	ja

^a Teilweise Zers.

^b Zers. unt. Kohlenstoffabscheidung

^c Kurzwegsublimation bei 10^{-4} Torr

^d Kurzwegsublimation bei 10^{-4} Torr unter teilweiser Zers.

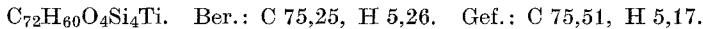
Experimenteller Teil

Natriumtriphenylsilanolat wurde aus Triphenylsilanol und Na in Äthyläther erhalten⁴ und der Äther vor der Umsetzung mit Tetrachlorid durch Toluol bzw. Xylool verdrängt.

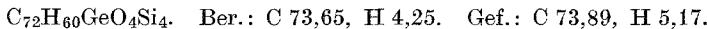
⁴ N. S. Nametkin, A. V. Topchiev und E. F. Machus, Dokl. Akad. Nauk 83, 705 (1952), ref. Chem. Abstr. 1953, 2723.

Bis-cyclopentadienyl-titandichlorid wurde nach *Wilkinson* und *Birmingham*⁵ dargestellt.

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan: Zur wie oben erhaltenen gesätt. Lösung von 0,01 Mol Na-Triphenylsilanolat in absol. Toluol wurden 0,005 Mol Bis(cyclopentadienyl)-titandichlorid zugegeben und unter Röhren und Ausschluß von Feuchtigkeit 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird heiß abgesaugt und der Rückstand mit siedendem absol. Toluol extrahiert. Das sich beim Einengen der vereinigten Filtrate abscheidende, in Toluol schwer lösliche Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan wird durch Umlösen aus Toluol gereinigt, wobei es wegen des kleinen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit notwendig ist, die Mutterlaugen aufzuarbeiten. Die Ausb. an Reinstoff beträgt 76%, bez. auf Triphenylsilanol.



Tetrakis-(triphenylsiloxy)-germanium: Zur gesätt. Lösung von 0,02 Mol Na-triphenylsilanolat in absol. Toluol wurden unter starkem Röhren unter Ausschluß von Feuchtigkeit 0,005 Mol GeCl_4 in einem Guß zugegeben. Die Reaktion tritt sofort unter leichter Erwärmung ein und das schwer lösliche Tetrakis-(triphenylsiloxy)-germanium beginnt sich abzuscheiden. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurde die Lösung noch 30 Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten abgesaugt. Nach kontinuierlicher Extraktion des Niederschlages mit siedendem Toluol kann die Verbindung fast quantitativ erhalten werden. Beim Umlösen aus Toluol muß wegen des sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit die heiß gesättigte Lösung jeweils auf etwa 15% des ursprünglichen Volumens eingeengt werden, um größere Verluste zu vermeiden. Das feine farblose Kristallpulver schmilzt bei 472° unter teilweiser Zersetzung aber ohne Abscheidung von Kohlenstoff. Es ist gegen Hydrolyse weitgehend beständig und verändert sich auch beim kurzzeitigen Erhitzen mit konz. HCl oder NaOH nicht.



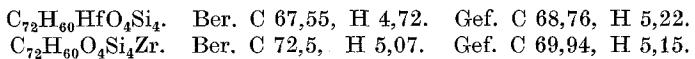
Tetrakis-(triphenylsiloxy)-zinn: Bei analoger Ausführung der Reaktion mit SnCl_4 fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der vermutlich aus NaCl und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}]_4\text{Sn}$ besteht. Letzteres konnte durch benzol. Lösungsmittel nicht herausgelöst werden. Beim Versuch NaCl z. B. durch Wasser oder Dimethylformamid zu lösen, wird gleichzeitig die Sn-Verbindung zersetzt; bei der Kurzwegsublimation des vorher gut mit Benzol eluierten Produktes bei 10^{-4} Torr und 320° entstand ein Gemenge, das Triphenylsilanol und Hexaphenyldisiloxan enthielt. Bei der Verseifung der mit Benzol gewaschenen Rohsubstanz mit verd. HCl wurden 72% des Rohgewichtes eines Gemisches von Triphenylsilanol und Hexaphenyldisiloxan gebildet.

Tetrakis-(triphenylsiloxy)-zirkonium und *Tetrakis-(triphenylsiloxy)-hafnium* wurden durch Zusatz von 0,005 Mol ZrCl_4 , bzw. HfCl_4 zur kalten gesätt. Lösung von 0,02 Mol Na-Triphenylsilanolat in absol. Xylo unter starkem Röhren und Ausschluß von Feuchtigkeit und folgendem Rückflußkochen über 12 Stdn. hergestellt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, das Filtrat eingeengt, der Rückstand mit absol. Xylo extrahiert und die Lösung eingeengt. Die Reinigung der weißen Kristalle erfolgte durch mehrmaliges Umlösen aus Benzol oder Toluol. Die Zr-Verbindung wurde außer-

⁵ *G. Wilkinson und J. M. Birmingham, J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4281 (1954).

dem durch Kurzwegsublimation bei 10^{-4} Torr gereinigt. Dabei wurden zuerst die unter 300° übergehenden Anteile entfernt und sodann der Ester bei 360° sublimiert. Schließlich wurde nochmals aus Benzol umgelöst.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen wurden keine Umsetzungen mit SnCl_2 und PbCl_2 beobachtet.



Für die Unterstützung der Untersuchungen sagen wir der General Motors Corporation, Detroit, aufrichtigen Dank.