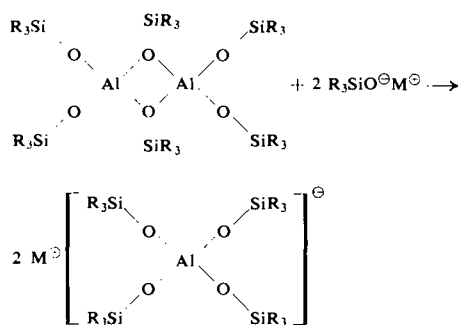
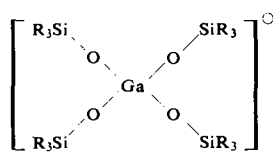


Die koordinativ zweibindigen Brückensiloxy-Gruppen in den dimeren tris-Trimethylsiloxy-Verbindungen des Al und Ga [2] bedingen deren große Additionsbereitschaft gegenüber Metallsilanolaten. Aus einem Gemisch äquimolarer CCl_4 -Lösungen von $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})_3\text{Al}]_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO})_3\text{Ga}]_2$ mit $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ oder $\text{KOSi}(\text{CH}_3)_3$ fallen bereits bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion die Natrium- bzw. Kalium-tetrakis-trimethylsiloxy-alanate bzw. -gallanate (I, II) als weiße Niederschläge quantitativ aus, z. B.:

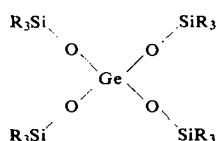


(M = Na, K; R = Methyl). Diese Natrium- und Kaliumsalze sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzen sich erst über 250°C langsam. Ihre IR-Spektren (in Nujol) zeigen Banden, deren Lage die Existenz diskreter Anionen beweist ($\nu \text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ bei $10,35 \mu$ und $\nu \text{Si}-\text{O}-\text{Ga}$ bei $10,80 \mu$). Analog dargestellte Lithiumsalze, in organischen Lösungsmitteln löslich, schmelzbar und im Vakuum sublimierbar, sind in ihren IR-Spektren von denen der Na- und K-Salze charakteristisch verschieden. Die Spektren weisen auf eine starke homöopolare Bindung des Metalls zum Anion sowie eine auch durch Molgewichtsbestimmungen feststellbare Assoziation hin. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen in CCl_4 nur ein scharfes Resonanzsingulett, was die Gleichwertigkeit aller vier Siloxy-Gruppen eindrucksvoll beweist (Chem. Shift für $\text{Li}[\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_4]$ $-0,125 \text{ ppm}$, für $\text{Li}[\text{Ga}(\text{OSiMe}_3)_4]$ $-0,165 \text{ ppm}$) [3].

Die Anionen I und II sind isoster zu den ungeladenen Siloxanen $\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$ und $\text{Ge}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$, z. B.:



und



$\text{Kp}_1 = 59-60^\circ\text{C}$; $\text{Fp} -59^\circ\text{C}$ [4]

Deren IR- und ^1H -NMR-Spektren ergaben die völlige strukturelle Identität der tetraedrisch gebauten, geladenen und ungeladenen Siloxankörper. Bei analogen „komplexen Siliconen“ mit Eisen als Heteroatom sind wir zu ähnlichen Ergebnissen gelangt [1].

Eingegangen am 22. Juni 1962 [Z 305]

[1] Über Heterosiloxane, X.—IX. Mitteil., H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

[2] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Angew. Chem. 74, 328 (1962).

[3] Varian A 60 (60 Mhz), alle Substanzen in CCl_4 mit Konzentrationen von $c=5\pm 1\%$ und TMS als Standard.

[4] Erstmals dargestellt von uns aus GeCl_4 mit 4 Mol $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ in wasserfreiem Diäthyläther.

Fünf- und sechsgliedrige organische Aluminium-Heterocyclen [1, 2] wurden durch Austauschreaktionen zwischen Bor- und Aluminiumalkylen [3] erhalten. Beim Erwärmen (nicht über 100°C) von 1 Mol B-Äthylbora-indan bzw. -tetralin [4] mit 1 bis 1,5 Mol Aluminiumtriäthyl erhält man nach Abdestillieren des gesamten Bors als Bortriäthyl unter vermindertem Druck die 1-Äthyl-alumina-indane bzw. -tetraline. Viele neue Aluminium-Heterocyclen wurden als farblose Kristalle erhalten.

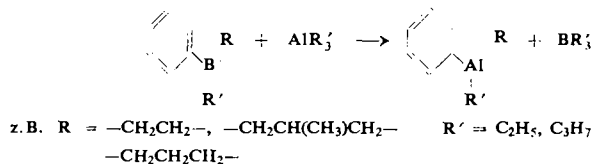
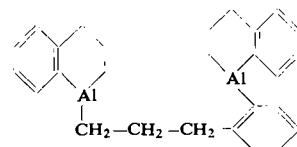


Tabelle 1. 1-Alkyl-alumina-indane und -tetraline

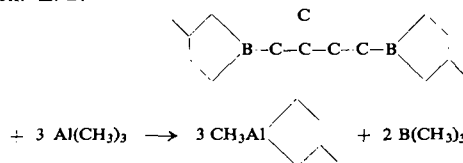
| Verbindung (Name) | Fp ($^\circ\text{C}$) |
|---------------------------------|-------------------------|
| 1-Propyl-alumina-indan | 52 |
| 1-Äthyl-3-methyl-alumina-indan | 102 |
| 1-Propyl-3-methyl-alumina-indan | 103 |
| 1-Propyl-alumina-tetralin | flüssig |

Die Verbindungen sind in Cyclohexan oder Benzol dimer, geben aber Donatorkomplexe (Ätherate, Pyridinate) der monomeren Form (Pyridinat des 1-Propyl-3-methyl-alumina-indan: $\text{Fp} = 93,5^\circ\text{C}$).

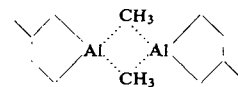
Beim Erhitzen von 1-Propyl-alumina-tetralin auf 120 bis 140°C spaltet sich unter stark vermindertem Druck Aluminiumtripropyl ab. Aluminiummetall wird dabei nicht abgeschieden. Man erhält einen hochviscosen Rückstand, aus dem nach Versetzen mit Pentan kristallisiertes $\text{Al}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$ ($\text{Fp} = 137-139^\circ\text{C}$) isoliert werden kann. Es gibt bei der Deuterolyse als Kohlenwasserstoff ausschließlich o-Deutero-3-deuteropropyl-benzol, hat somit wahrscheinlich die Formel



Alkyl austauschreaktionen zwischen Bis-borolyl-alkanen [5] und Aluminiumtrialkylen führen beim Molverhältnis 1:3 bis 1:4 u. a. zu im Hochvakuum destillierbaren 1-Alkyl-alumina-cyclopentanen. Z. B.



Die farblosen, unter stark vermindertem Druck destillierbaren Flüssigkeiten sind in Cyclohexan dimer, wandeln sich



aber bei über 100°C in polymere, bei Raumtemperatur glasartig erstarrende Stoffe um.

Eingegangen am 3. Juli 1962 [Z 309]

[1] Vgl. J. J. Eisch u. W. C. Kaska, J. Amer. chem. Soc. 84, 1501 (1962).

[2] Vgl. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 654, 20 (1962).

[3] Vgl. R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 (1960).

[4] R. Köster u. K. Reinert, Angew. Chem. 71, 521 (1959).

[5] R. Köster, Angew. Chem. 71, 520 (1959).