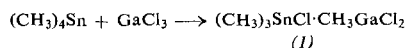


Tetramethylzinn reagiert schon bei 0 °C deutlich exotherm mit GaCl₃, wobei (CH₃)₃SnCl und CH₃GaCl₂ in Form einer Koordinationsverbindung (1) anfallen.



(1) kann auch aus Trimethylchlorstannan und Methylgalliumdichlorid synthetisiert werden [1]. Bei der Destillation von (1) gehen beide Komponenten gemeinsam über, und die Bruttozusammensetzung verschiebt sich nur wenig zugunsten von CH₃GaCl₂.

Indiumtrichlorid reagiert selbst bei 220 °C nicht mit Tetramethylsilan. Ab 200 °C entsteht mit Tetramethylgerman wenig (CH₃)₃GeCl. CH₃InCl₂ ist bei diesen Temperaturen nicht mehr stabil.

Eingegangen am 28. Juli 1964 [Z 801]

[1] Über Komplexe von (CH₃)₃SnCl mit Aluminiumhalogeniden vgl. W. P. Neumann, *Angew. Chem.* 75, 225 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 165 (1963).

[2] Anderslautende Angaben (G. E. Coates: *Organometallic Compounds*. Methuen, London 1960) konnten wir nicht bestätigen.

[3] C. A. Kraus u. F. E. Toonder, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 19, 302 (1933).

[4] Varian A 60, 60 MHz, CCl₄-Lösungen, 35 °C, Tetramethylsilan als innerer Standard.

[5] Perkin-Elmer 221, Schmelze der Reinsubstanz. — Sch = Schulter, sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sw = schwach.

Alkalidoppelsilanolate

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und Susanne Waldmann

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

Die Alkalitrimethylsilanolate MOSi(CH₃)₃ (M = Li, Na, K, Rb und Cs) sind eine Verbindungsklasse mit ungewöhnlichen Eigenschaften und problematischen Strukturverhältnissen [1,2]. Wir haben jetzt gefunden, daß die Silanolate untereinander komplexe Verbindungen der Zusammensetzung M¹{M²[OSi(CH₃)₃]₂} bilden.

| | | Fp [°C] | NMR [Hz] [3] | | |
|-----|---|---------|--------------|-----------|--------------|
| | | | δ | J(1H-13C) | J(1H-C-29Si) |
| (1) | Na{Li[OSi(CH ₃) ₃] ₂ } | 232–235 | –2,75 | 116 | 6,45 |
| (2) | K{Li[OSi(CH ₃) ₃] ₂ } | 258–260 | +3,20 | 115,5 | 6,35 |
| (3) | K{Na[OSi(CH ₃) ₃] ₂ } | 235–237 | +3,00 | 114,5 | 6,40 |

Kaliumtrimethylsilanolat ist in organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich [1,2]; es wird jedoch von Lösungen der Lithium- und Natriumsilanolate praktisch momentan gelöst. Aus den klaren Lösungen können durch vorsichtiges Einengen die Doppelsilanolate (2) und (3) kristallisiert werden. (1) kristallisiert in reiner Form aus einer Lösung äquimolarer Mengen Lithium- und Natriumtrimethylsilanolat in Tetrachlorkohlenstoff.

Die strukturelle Identität beider Siloxyreste ergibt sich daraus, daß die NMR-Spektren von (1), (2) und (3) in CCl₄ nur ein scharfes Signal aufweisen, das von intensitätsschwachen ¹H-¹³C- und ¹H-C-²⁹Si-Satelliten begleitet wird [2,4]. Die IR-Spektren der Doppelsilanolate unterscheiden sich in allen

wichtigen Banden deutlich von denen der reinen Alkylsilanolate. Die spektroskopischen Ergebnisse lassen vermuten, daß in den Doppelsilanolaten die Siloxy-Sauerstoffatome abwechselnd zu den verschiedenen Alkaliatomen koordinativ gebunden sind. Dabei überwiegt der Einfluß des jeweils leichteren Alkalimetalls, so daß die Formulierung als M¹{M²[OSi(CH₃)₃]₂} angebracht ist.

Eingegangen am 28. Juli 1964 [Z 803]

[1] W. S. Tatlock u. E. G. Rochow, *J. org. Chemistry* 17, 1555 (1950).

[2] H. Schmidbaur, J. A. Perez-Garcia u. H. S. Arnold, *Z. anorg. allg. Chem.* 328, 105 (1964). Der Schmelzpunkt von NaOSi(CH₃)₃ liegt entgegen bisherigen Angaben bei 265–267 °C.

[3] Varian A 60, 60 MHz, CCl₄-Lösungen, 35 °C, Tetramethylsilan als innerer Standard.

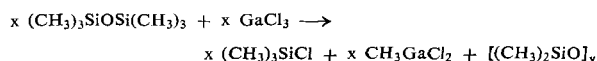
[4] H. Schmidbaur, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2336 (1963).

Siloxanspaltung mit Galliumtrichlorid

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur
und Dipl.-Chem. W. Findeiss

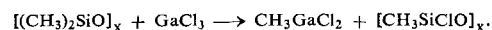
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

Hexamethyldisiloxan wird von Bor- und Aluminiumtrihalogeniden ausschließlich an der Si–O–Si-Brücke gespalten. Es entstehen Trimethylhalogensilan und Trimethylsiloxylbor- bzw. -aluminiumhalogenide [1,2]. Bei der Spaltung mit Galliumtrichlorid tritt zusätzlich eine Alkylierung des Galliums ein:



Die Ausbeuten an CH₃GaCl₂ liegen bei 85 %.

Auch Dimethylpolysiloxane werden von GaCl₃ – im Gegensatz zu den Reaktionen mit BCl₃ und AlCl₃ [3,4] – unter gleichzeitiger Umalkylierung gespalten:



Die Ausbeuten an Alkylgalliumhalogenid liegen hier ebenfalls über 85 %, so daß beide Reaktionen einfache Verfahren zur Monoalkylierung von Galliumtrihalogeniden sind [5].

Eine Di- oder Trialkylierung des Galliums wurde bisher nicht beobachtet. InCl₃ reagiert bis weit über 200 °C nicht mit Siloxanen.

Eingegangen am 28. Juli 1964 [Z 802]

[1] E. Wiberg u. U. Krüerke, *Z. Naturforsch.* 8b, 608 (1953); J. Emeleus u. M. Onyschuk, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 604.

[2] M. G. Woronkow, B. N. Dolgow u. A. N. Dmitriewa, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 84, 959 (1952); N. F. Orlov, *ibid.* 114, 1033 (1957); A. H. Cowley, F. S. Fairbrother u. N. Scott, *J. chem. Soc. (London)* 1959, 717; H. Schmidbaur, H. Hussek u. F. Schindler, *Chem. Ber.* 97, 255 (1964); M. Schmidt u. H. Schmidbaur, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1069 (1962).

[3] P. A. McCusker u. Th. Ostlick, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1103 (1958); 81, 5550 (1959).

[4] K. A. Andrianow, *Russian Chem. Rev.* 1963 (5), 253; H. Schmidbaur u. W. Findeiss, unveröffentlicht.

[5] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, *Angew. Chem.* 76, 752 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, September 1964.