

Mit wasserfreiem tert.-Butanol statt Trimethylsilanol entstehen die tert.-Butoxy-dimethylmetall-Verbindungen. Dieses Reaktionsprinzip war für andere Alkoholkomponenten schon früher angegeben worden [5, 6]. Es ist bemerkenswert, daß die Kohlenstoffverbindungen (2a)–(2c) trotz geringeren Molekulargewichts schwerer flüchtig sind (und höher schmelzen) als die zugehörigen Siliciumanaloga.

Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 883]

[1] Vgl. H. Schmidbaur u. W. Findeiss, Angew. Chem. 76, 753 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 696 (1964); H. Schmidbaur, J. A. Perez-Garcia u. H. Hussek, unveröffentlicht.

[2] Die einzige bisher bekannte Gallosiloxanverbindung war das Tris-trimethylsiloxy-gallium: H. Schmidbaur, Chem. Ber. 96, 2696 (1963).

[3] H. Schmidbaur, J. organometal. Chem. I, 28 (1963); J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 (1963); H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 (1962).

[4] Varian A 60, 60 MHz.  $\delta$  in Hz gegen Tetramethylsilan als inneren Standard,  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel.

[5] E. G. Hoffmann u. W. Tornau, Angew. Chem. 73, 578 (1961).

[6] G. E. Coates u. R. G. Hayter, J. chem. Soc. (London) 1953, 2519; G. E. Coates: Organometallic Compounds. Methuen, London 1960.

### Synthese von Dichlorgallan $\text{HGaCl}_2$

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur,  
Dipl.-Chem. W. Findeiss und cand. chem. E. Gast

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Marburg/Lahn

Trimethylsilan reagiert bei  $-20^\circ\text{C}$  mit äquimolaren Mengen Galliumtrichlorid unter ausschließlicher Bildung von Trimethylchlorsilan (Ausbeute 99,5 %) und reinem Dichlorgallan:



Beim Abpumpen des Chlorsilans bei  $-30^\circ\text{C}$  hinterbleibt  $\text{HGaCl}_2$  (Ausbeute ca. 95 %) in Form farbloser Kristalle, die in absolut trockenen Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan und Diäthyläther bei tiefen Temperaturen gut und ohne Zersetzung löslich sind [1].

Nach kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen ist die Verbindung wie  $\text{GaCl}_3$  in Benzol dimer. Bei Raumtemperatur ist sie nur begrenzt beständig, rasche Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung tritt jedoch erst beim Schmelzpunkt ( $29^\circ\text{C}$ ) ein [2]. Erhitzen auf über  $150^\circ\text{C}$  führt zum quantitativen Zerfall in Wasserstoff und Galliumchlorogallanat („Galliumdichlorid“  $\text{GaCl}_2$ ):



Das IR-Spektrum von  $\text{HGaCl}_2$  zeigt bei  $2018\text{ cm}^{-1}$  die etwas verbreiterte, aber sehr intensive Bande der Ga–H-Valenzschwingung. Dieser Wert liegt weit höher als der des  $\text{GaH}_3\text{-N}(\text{CH}_3)_3$  [3] ( $1852\text{ cm}^{-1}$ ) und kennzeichnet eine erhöhte Kraftkonstante der Ga–H-Bindung. Das Protonenresonanzspektrum von benzolischen Lösungen des  $\text{HGaCl}_2$  zeigt zwischen  $-33$  und  $+16\text{ ppm}$  gegen Tetramethylsilan kein Protonensignal, was angesichts der hohen Spin- und Quadrupolmomente der Galliumisotope verständlich scheint.

Beim Einleiten von Trimethylamin in benzolische Lösungen von  $\text{HGaCl}_2$  scheidet sich ein farbloses kristallines Addukt der Formel  $\text{HGaCl}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3$  ab,  $F_p = 70^\circ\text{C}$  (Zers.), das stabiler ist als die Ausgangssubstanz.  $\nu(\text{Ga–H})$  liegt hier bei  $1986\text{ cm}^{-1}$ , das PMR-Signal der Trimethylamingruppe bei  $5,01\text{ ppm}$  (in Benzol als Lösungsmittel und Standard). Ein H–Ga-Signal war auch hier nicht zu beobachten.

Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 882]

[1] Spektroskopisch konnten in den Produkten weder  $\text{CH}_3\text{GaCl}_2$  noch  $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ , die möglichen Ergebnisse einer Reaktion analog zur Umsetzung von Tetramethylsilan mit Galliumtri-

chlorid, gefunden werden. [H. Schmidbaur u. W. Findeiss, Angew. Chem. 76, 752 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 696 (1964)].

[2] Nicht koordinationsstabilisiertes  $\text{GaH}_3$  zerfällt bereits weit unterhalb Raumtemperatur [3].

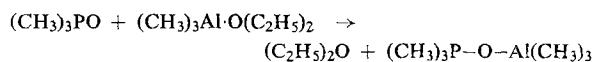
[3] E. Wiberg u. T. Johannsen, Angew. Chem. 55, 38 (1942); E. Wiberg u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 7b, 577 (1952); D. F. Shriner, R. W. Parry, N. N. Greenwood, A. Storr u. M. G. H. Wallbridge, Inorg. Chem. 2, 867, 1036, 1039 (1963).

### Hexamethyl-aluminiumphosphoroxyd und -galliumarsenoxyd

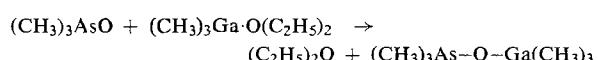
Von Dr. F. Schindler, Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und cand. chem. G. Jonas

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Marburg/Lahn

Trimethylphosphinoxyd reagiert in benzolischer Lösung rasch mit Trimethylaluminium-ätherat unter Bildung eines 1:1-Addukts mit P–O–Al-Bindung:



Die homologen Äthylverbindungen (2)–(4) bilden sich ebenfalls leicht, und aus Trimethylarsenoxyd und Trimethylgallium-ätherat läßt sich analog eine Verbindung (5) mit As–O–Ga-Gruppierung synthetisieren:



Eigenschaften und spektroskopische Daten weisen die Verbindungen (1)–(5) als Isostere der Hexaalkyldisiloxane  $\text{R}_3\text{Si–O–SiR}_3$  und -digermoxane  $\text{R}_3\text{Ge–O–GeR}_3$  aus. Alle Verbindungen sind thermisch überraschend stabil und zeigen bis etwa  $150^\circ\text{C}$  keine Tendenz zur Dissoziation oder intramolekularen Redoxreaktion. In Benzol sind sie nach kryoskopischen und osmotrischen Molgewichtsbestimmungen monomer. Die gegenüber den Si–O–Si- oder Ge–O–Ge-Brücken stark erhöhte Polarität der P–O–Al-Gruppierung führt zu Schmelz- und Siedepunkten, die jeweils um mehr als  $100^\circ\text{C}$  höher liegen. Die Löslichkeit von (1)–(4) in unpolaren Lösungsmitteln ist geringer als die der entsprechenden Siloxane und Germoxane (Ausnahme: Benzol). (5) ist weit besser löslich als (1)–(4), jedoch nicht mehr unzersetzt destillierbar.

Zahl, Multiplizität und Flächenverhältnisse der Protonensignale in den PMR-Spektren [1] entsprechen in allen Fällen den Erwartungen. Die Isosteriebeziehung wird besonders augenfällig beim Vergleich der Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ : für (1) und für (5) ist das arithmetische Mittel  $\bar{J}$  aus beiden Kopplungskonstanten recht genau gleich den bei den Isosteren gefundenen Werten: Hexamethyldisiloxan 118,0, Hexamethyldigermoxan 125,5 Hz [2, 3].

		$F_p$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$K_p$ [ $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ ]	$J(\text{H–C})$ [Hz]	$J(\text{H–}\overset{\bullet}{\text{C}})$ [Hz]	$J$ [Hz]
(1)	$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$	+89	117/1	127	108,5	117,8
(2)	$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-23	121/1	127	--	--
(3)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$	+ 7	123/1	--	109,0	--
(4)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-13	142/1	--	--	--
(5)	$(\text{CH}_3)_3\text{AsOGa}(\text{CH}_3)_3$	+54	Zers.	134,5	117,0	125,8

Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 884]

[1] Varian A 60, 60 MHz. Benzol als Lösungsmittel. Fehlergrenzen für  $J(\text{H–C})$  ca.  $\pm 1\text{ Hz}$ .

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

[3] H. Schmidbaur u. I. Ruidisch, Inorg. Chem. 3, 599 (1964).