

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. 1, 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. δ in Hz gegen Tetramethylsilan als inneren Standard, CCl₄ als Lösungsmittel.

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

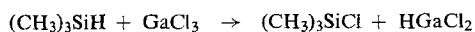
[6] G. E. Coates u. R. G. Hayter, J. chem. Soc. (London) 1953, 2519; G. E. Coates: Organometallic Compounds. Methuen, London 1960.

Synthese von Dichlorgallan HGaCl₂

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 °C mit äquimolaren Mengen Galliumtrichlorid unter ausschließlicher Bildung von Trimethylchlorsilan (Ausbeute 99,5 %) und reinem Dichlorgallan:



Beim Abpumpen des Chlorsilans bei –30 °C hinterbleibt HGaCl₂ (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 GaCl₃ in Benzol dimer. Bei Raumtemperatur ist sie nur begrenzt beständig, rasche Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung tritt jedoch erst beim Schmelzpunkt (29 °C) ein [2]. Erhitzen auf über 150 °C führt zum quantitativen Zerfall in Wasserstoff und Galliumchlorogallanat („Galliumdichlorid“ GaCl₂):



Das IR-Spektrum von HGaCl₂ zeigt bei 2018 cm^{–1} die etwas verbreiterte, aber sehr intensive Bande der Ga–H-Valenzschwingung. Dieser Wert liegt weit höher als der des GaH₃·N(CH₃)₃ [3] (1852 cm^{–1}) und kennzeichnet eine erhöhte Kraftkonstante der Ga–H-Bindung. Das Protonenresonanzspektrum von benzolischen Lösungen des HGaCl₂ zeigt zwischen –33 und +16 ppm gegen Tetramethylsilan kein Protonensignal, was angesichts der hohen Spin- und Quadrupolmomente der Galliumisotope verständlich scheint.

Beim Einleiten von Trimethylamin in benzolische Lösungen von HGaCl₂ scheidet sich ein farbloses kristallines Addukt der Formel HGaCl₂·N(CH₃)₃ ab, Fp = 70 °C (Zers.), das stabiler ist als die Ausgangssubstanz. $\nu(\text{Ga}-\text{H})$ liegt hier bei 1986 cm^{–1}, das PMR-Signal der Trimethylamingruppe bei 5,01 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 CH₃GaCl₂ noch (CH₃)₂SiHCl, 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 GaH₃ zerfällt bereits weit unterhalb Raumtemperatur [3].

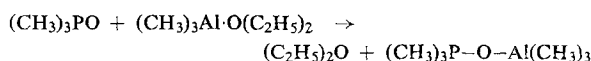
[3] E. Wiberg u. T. Johannsen, Angew. Chem. 55, 38 (1942); E. Wiberg u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 7b, 577 (1952); D. F. Shriver, R. W. Parry, N. N. Greenwood, A. Storr u. M. G. H. Wallbridge, Inorg. Chem. 2, 867, 1036, 1039 (1963).

Hexamethyl-aluminiumphosphoroxyd und -galliumarsenoxyd

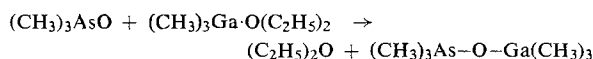
Von Dr. F. Schindler, Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und
cand. chem. G. Jonas

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

Trimethylphosphinoxid 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 R₃Si–O–SiR₃ und -digermoxane R₃Ge–O–GeR₃ aus. Alle Verbindungen sind thermisch überraschend stabil und zeigen bis etwa 150 °C keine Tendenz zur Dissoziation oder intramolekularen Redoxreaktion. In Benzol sind sie nach kryoskopischen und osmometrischen 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 °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(H–¹³C): 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].

| | | Fp [°C] | Kp [°C/Torr] | J(H–C) [Hz] | J(H– ¹³ C) [Hz] | \bar{J} [Hz] |
|-----|--|------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-------------------|
| (1) | (CH ₃) ₃ POAl(CH ₃) ₃ (CH ₃) ₃ POAl(C ₂ H ₅) ₃ | +89 –23 | 117/1 121/1 | 127 127 | 108,5 – | 117,8 – |
| (2) | (C ₂ H ₅) ₃ POAl(CH ₃) ₃ | +7 | 123/1 | – | 109,0 | – |
| (4) | (C ₂ H ₅) ₃ POAl(C ₂ H ₅) ₃ | –13 | 142/1 | – | – | – |
| (5) | (CH ₃) ₃ AsOGa(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(H–C) ca. \pm 1 Hz.

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

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