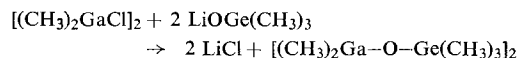
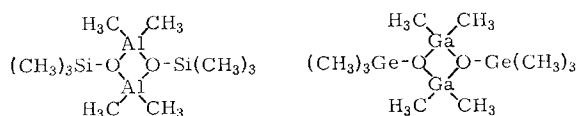


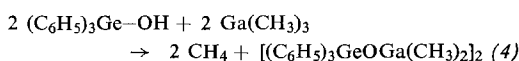
$K_p = 164-5^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3) = -16,0\text{ Hz}$  [1]. Die Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$  mit Lithiumtrimethylgermanolat in Diäthyläther lieferte nach Abtrennung des ausgeschiedenen  $\text{LiCl}$  und Sublimation hohe Ausbeuten an Pentamethylgallogermoxan (1):



(1),  $\text{Fp} = 42-44^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 84-85^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ , ist nach Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol dimer. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten zwei Singulettsignale bei  $\delta(\text{CH}_3\text{Ga}) = 25,0$  und  $\delta(\text{CH}_3\text{Ge}) = -20,2\text{ Hz}$  (Flächenverhältnis 2:3). IR-spektroskopische Analogien zum Pentamethylalumosiloxan (2) ließen eine Struktur (3) mit viergliedrigem Ring vermuten, die durch Röntgenanalyse bestätigt werden konnte [2]: (2) ist danach mit (3) isomorph und die Dimensionen der Elementarzellen unterscheiden sich nur geringfügig. Daraus ist zu schließen, daß (2) und (3) isostrukturell sind, so daß für (3) die Struktur mit ebenem viergliedrigem Ring als gesichert gelten kann [3].



Eine zweite Möglichkeit zur Synthese von Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{Ga}-\text{O}-\text{GeR}_3$  fanden wir in der Umsetzung von Triorganogermanolen mit Galliumtriorganylanen:



Ge-Triphenyl-Ga-dimethyl-gallogermoxan (4) bildet wie (2) farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle ( $\text{Fp} = 175$  bis  $177^\circ\text{C}$ ) von doppeltem Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol).  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOGa}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ :  $\text{Fp} = 291-293^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 22. Dezember 1965 [Z 127]

[1] Anderslautende Angaben (G. E. Coates et al., J. chem. Soc. (London) 1963, 243) konnten wir nicht bestätigen. Alle NMR-Daten dieser Arbeit für  $\text{CCl}_4$ -Lösungen bei  $30^\circ\text{C}$  und 60 MHz gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

[2] Wir danken Herrn Dr. P. J. Wheatley für diese Untersuchungen.

[3] H. Schmidbaur, J. organomet. Chemistry 1, 28 (1963).

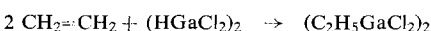
## Hydrogallierungsreaktionen

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und  
 cand. chem. H. F. Klein

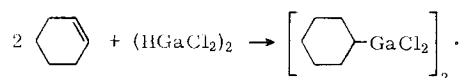
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Additionsreaktionen von Bor- und Aluminiumwasserstoff-Verbindungen an Olefine sind von großer praktischer Bedeutung. Beispiele für analoge Anlagerungen von Galliumwasserstoff-Verbindungen an CC-Mehrfachbindungen waren bisher unbekannt.

Wir haben jetzt gefunden, daß Dichlorgallan  $\text{HGaCl}_2$  [1] schon unter milden Bedingungen rasch mit Olefinen reagiert. Dabei entstehen Organogalliumdihalogenide  $\text{RGaCl}_2$  [2]. Die aus Galliumtrichlorid und Trimethylsilan entstehende Lösung von  $\text{HGaCl}_2$  in Trimethylchlorsilan absorbiert bei  $0^\circ\text{C}$  rasch und mit starker Wärmeentwicklung Äthylen. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich durch Destillation im Vakuum Äthylgalliumdichlorid [2] gewinnen (75-85 %):

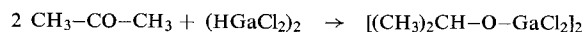


Eine Suspension von Dichlorgallan in Cyclohexan liefert mit Cyclohexen rasch Cyclohexylgalliumdichlorid (73 %,  $\text{Fp} = 67-69^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 142^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ ):



Zur Ermittlung der Stellung der eintretenden Komponente haben wir die Addition von  $\text{HGaCl}_2$  an Propylen und n-1-Hepten studiert. In beiden Fällen bilden sich einheitliche Produkte, nämlich n-Propyl- bzw. n-Heptylgalliumdichlorid [ $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{GaCl}_2$ : 88 %,  $\text{Fp} = 39-40^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 120-122^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ ;  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{GaCl}_2$ : 72 %,  $\text{Fp} = -30^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 155-160^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ ]. Für die Bildung von Isopropyl-galliumdichlorid ergaben sich NMR-spektroskopisch keine Anhaltspunkte. Die Konstitution des n-Heptylgalliumdichlorids wurde durch Abbau mit Jod zum n-Heptyljodid gesichert. Dieses Ergebnis beweist die Anti-Markownikoff-Orientierung bei der Anlagerung der  $\text{>Ga-H-}$  an die  $\text{>C=C<}$ -Gruppierung, was in Einklang mit den Verhältnissen bei der Hydroborierung oder Hydroalanierung steht. Die Hydrolyse der  $\text{RGaCl}_2$ -Verbindungen mit  $\text{HCl}$  und die Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  führen zu den Kohlenwasserstoffen RH bzw. zu den Alkoholen ROH, doch sind die Ausbeuten meist nur wenig befriedigend.

Carbonylverbindungen werden von  $\text{HGaCl}_2$  zu Alkoxygalliumdihalogeniden reduziert. Aus Aceton entsteht auf diese Weise Isopropoxygalliumdichlorid ( $K_p = 95-97^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ ):



Die Hydrolyse dieser Verbindungen führt ohne Schwierigkeiten zu den Alkoholen.

Eingegangen am 22. Dezember 1965 [Z 128]

[1] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, Angew. Chem. 77, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 152 (1965).

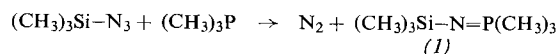
[2] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, Angew. Chem. 76, 752, 753 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 696, 696 (1964).

## Isostere des Hexamethyldisiloxans und des Tris-trimethylsilylamins

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und  
 cand. chem. W. Wolfsberger

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Zur Darstellung eines Isosteren (3) des Tris-trimethylsilylamins (2) benötigten wir N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin (1). Diese Verbindung ist aus Trimethylsilyl-azid und Trimethylphosphin leicht zugänglich [1,2]:



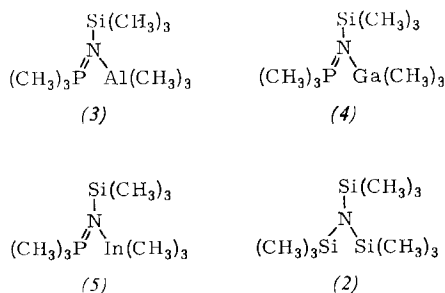
A	B	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	NMR	
				$\delta(\text{CH}_3)\text{A}$ [Hz]	$\delta(\text{CH}_3)\text{B}$ [Hz]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$		-56	100,5/760	-3,5	-3,5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}(\text{CH}_3)_3$ (1)		3-4	169/760	+6,4 [c]	-80,8 [b]
$(\text{CH}_3)_3\text{AlOP}(\text{CH}_3)_3$		+89	117/1	[a]	[a]

[a] In  $\text{CCl}_4$  nicht meßbar. [b]  $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P}) = 12,4$ .

[c]  $J(^1\text{H-C-}^{29}\text{Si}) = 6,4$ .

Die Verbindung (1) ist ein drittes [3] Isosteres des Hexamethyldisiloxans. Sie bildet bei kurzem Erwärmen mit Aluminiumtrimethyl-Äther-Addukt Verbindung (3), in der erstmals die drei Nachbarn im Periodensystem Al, Si, P am gleichen Stickstoffatom gebunden sind. (3) ist auffallend stabil und dissoziiert auch bei der Vakuumdestillation nicht. Die oxida-

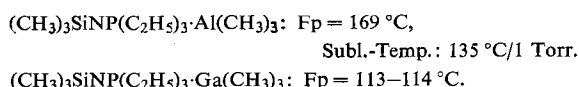
tions- und hydrolyse-empfindlichen Kristalle sind in protonen-inaktiven organischen Lösungsmitteln gut löslich und zeigen in Benzol einfaches Molekulargewicht. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen drei flächengleiche Signale, von denen das eine durch  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung ein Dublett ist.



	(3)	(4)	(5)
Fp [°C]	79–80	32–34	43–44
Kp [°C/Torr]	120/1	56/0,1 (Zers.)	—
NMR [4]: $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$	—13,2	—9,0	—6,6
$\delta(\text{CH}_3\text{P})$	—104,0	—98,2	—95,6
$\delta(\text{CH}_3\text{M})$	+61,0	+36,5	+32,5
J( $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ )	12,8	12,7	12,6
J( $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ )	6,6	6,55	6,5

Mit Trimethylgallium- oder -indium-Äther-Addukt statt  $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entstehen aus (1) die Verbindungen (4) bzw. (5) in quantitativen Ausbeuten. Die systematische Abstufung der Werte der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten innerhalb der Reihe (1), (3), (4) und (5) beweist die höhere Bindungsordnung der P-N- relativ zur Si-N-Bindung und die in der Reihenfolge  $(\text{CH}_3)_3\text{Al} > (\text{CH}_3)_3\text{Ga} > (\text{CH}_3)_3\text{In}$  abnehmende Acceptorstärke der Metallorganyle.

N-Trimethylsilyl-triäthylphosphin-imin<sup>[2]</sup> liefert in analoger Weise die entsprechenden P-Triäthyl-Homologen von (3) und (4):



Eingegangen am 22. Dezember 1965 [Z 129]

[1] H. Staudinger u. J. Meyer, *Helv. chim. Acta* 2, 635 (1919); H. Staudinger u. E. Hauser, *ibid.* 4, 861 (1921); E. Bergmann u. H. A. Wolff, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 63, 1176 (1930).

[2] L. Birkofer, A. Ritter u. S. M. Kim, *Chem. Ber.* 97, 2100 (1964).

[3] F. Schindler, H. Schmidbaur u. G. Jonas, *Angew. Chem.* 77, 170 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 152 (1965); *Chem. Ber.* 98, 3345 (1965).

[4] 60 MHz,  $\text{CCl}_4$ -Lösung,  $30^\circ\text{C}$ , Tetramethylsilan als innerer Standard.

## Ringglied-Tausch bei Cyclopolyphosphinen<sup>[1]</sup>

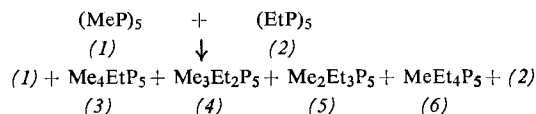
Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt, cand. chem. R. Schröer und Dr. H. Achenbach

Chemisches Laboratorium der Universität, Freiburg/Brsg.

Diäthyldisulfid bildet mit Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (das sogenannte Tetraphenyl-cyclotetraphosphin wurde in letzter Zeit als pentamer erkannt) beim Erhitzen Phenylthiophosphonigsäure-diäthylester. Diese Reaktion wurde als Einschlebung eines Phenylphosphinidens ( $\text{Ph}-\text{P}:$ ) in die Disulfidbindung gedeutet<sup>[1]</sup>.

Ein thermischer Zerfall von Cyclopolyphosphinen in Phosphinidene sollte sich in einer „Disproportionierung“ zweier

verschiedener symmetrischer Cyclopolyphosphine bemerkbar machen. Wir konnten jetzt einen derartigen Austausch von Ringgliedern zwischen Pentamethyl-cyclopentaphosphin (1) und Pentaäthyl-cyclopentaphosphin (2)<sup>[2]</sup> nachweisen:



Bei gleichzeitiger Einführung der Verbindungen (1) und (2) in ein Massenspektrometer<sup>[3]</sup> beobachtet man eine Überlagerung der Massenspektren von (1) und (2). Nimmt man dagegen unter gleichen Bedingungen das Massenspektrum eines bei  $100\text{--}125^\circ\text{C}/0,1$  Torr siedenden Gemisches ( $150^\circ\text{C}$  Badtemperatur) von (1) und (2) auf, so registriert man neben den Molekülonen und Fragmenten von (1) und (2) auch die Massen 244, 258, 272 und 286. Diese Massen entsprechen den Molekulargewichten der gemischten Cyclopentaphosphine (3) bis (6).

Eingegangen am 14. Januar 1966 [Z 136]

[1] 2. Mitteilung über Phosphinidene. — 1. Mitteilung: U. Schmidt u. Ch. Osterroht, *Angew. Chem.* 77, 455 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 437 (1965).

[2] Hergestellt nach W. A. Henderson, M. Epstein u. F. S. Seichter, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2462 (1963). Nach diesen Autoren ist das Präparat identisch mit einem Cyclophosphin von K. Issleib u. B. Mitscherling, *Z. Naturforsch.* 15b, 267 (1960), gewonnen aus Äthylchlorphosphin und Äthylphosphin, für das aus kryoskopischen Messungen die tetramere Struktur abgeleitet wurde. Nach dem Ergebnis der Massenspektrometrie ist das Präparat pentamer; die wichtigsten Signale im Spektrum von (2) finden sich bei  $m/e = 300$  (70%)  $[\text{Et}_5\text{P}_5^+]$  und 271 (100%)  $[\text{Et}_4\text{P}_5^+]$ .

[3] Atlas-CH-4 Massenspektrometer. Die Substanzen wurden durch das HTE-System bei  $110^\circ\text{C}$  eingebracht.

## Darstellung von Fluormethan in geschmolzenen Fluoriden

Von Dipl.-Chem. W. Verbeek und Dr. W. Sundermeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

Zur Darstellung des Fluormethans geht man meist von Methyl-Verbindungen wie Estern und Alkoholen aus, die mit wasserfreier HF oder KF zu  $\text{CH}_3\text{F}$  gespalten werden. Die Umsetzung von Methan mit Fluor führt zu schwer trennbaren Fluorkohlenwasserstoffen, in der Hauptsache zu höher fluorierten Produkten. Bei der Elektrofluorierung von Methan entsteht ein Fluorkohlenwasserstoffgemisch. Der direkte Halogenaustausch konnte bisher nur durch die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{J}$  mit  $\text{HgF}_2$  oder  $\text{AgF}$  erreicht werden.

Wir haben jetzt in einer bereits beschriebenen Apparatur<sup>[1]</sup> (bei der jedoch Reaktionsgefäß, Rührer, Einleitungsrohr und Thermoelementstutzen aus Nickel bestanden) Chlormethan unter starkem Rühren bei  $500^\circ\text{C}$  in eine  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ -Schmelze geleitet. Es entstand mit 85 % Ausbeute (Umsatz 42 %)  $\text{CH}_3\text{F}$ <sup>[2]</sup>, das leicht von Spuren  $\text{CO}_2$  und nicht umgesetztem  $\text{CH}_3\text{Cl}$  gereinigt werden kann. Eine Ausbeute von 96 % und einen Umsatz von 32 % erreicht man beim Einleiten von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in eine  $\text{KF}-\text{HF}$ -Schmelze bei  $350^\circ\text{C}$ . Die Reaktion von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit der  $\text{KF}-\text{HF}$ -Schmelze führt mit einer Ausbeute von 82 % und einem Umsatz von 34 % zu  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , während  $\text{CHCl}_3$  in der Hauptsache ein Gemisch teilweise substituierter Produkte ergibt.

Eingegangen am 23. Dezember 1965 [Z 130]

[1] W. Sundermeyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 313, 290 (1962).

[2] Das hierdurch leicht zugängliche Fluormethan haben wir zu den Fluorbrommethanen bromiert. Diese können in bekannter Weise zum Hexafluorbenzol pyrolysiert werden.