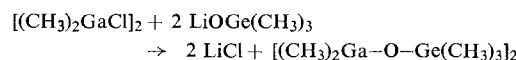
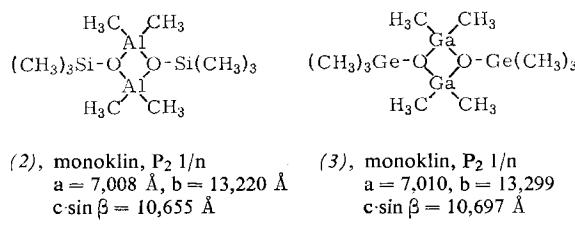


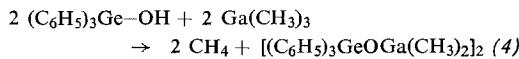
$K_p = 164-5 \text{ }^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = -16,0 \text{ Hz}$ ^[1]. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$ mit Lithiumtrimethylgermanolat in Diäthyläther lieferte nach Abtrennung des ausgeschiedenen LiCl und Sublimation hohe Ausbeuten an Pentamethylgallogermoxan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



(1), $F_p = 42-44 \text{ }^\circ\text{C}$, $K_p = 84-85 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$, ist nach Molekulgewichtsbestimmungen in Benzol dimer. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten zwei Singulettssignale 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 Analogen zum Pentamethylalumilosiloxan (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 Galliumtrioxygenylen:



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

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 CCl_4 -Lösungen bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 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).

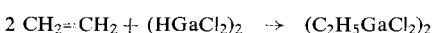
Hydrogallierungsreaktionen

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

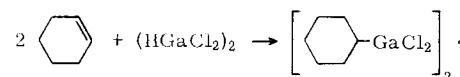
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

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 HGaCl_2 ^[1] schon unter milden Bedingungen rasch mit Olefinen reagiert. Dabei entstehen Organogalliumdihalogenide RGaCl_2 ^[2]. Die aus Galliumtrichlorid und Trimethylsilan entstehende Lösung von HGaCl_2 in Trimethylchlorsilan absorbiert bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ rasch und mit starker Wärmeentwicklung Äthylen. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich durch Destillation im Vakuum Äthylgalliumdichlorid^[2] gewinnen (75-85 %):

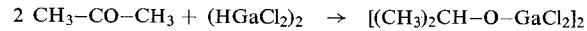


Eine Suspension von Dichlorgallan in Cyclohexan liefert mit Cyclohexen rasch Cyclohexylgalliumdichlorid (73 %, $F_p = 67-69 \text{ }^\circ\text{C}$, $K_p = 142 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$):



Zur Ermittlung der Stellung der eintretenden Komponente haben wir die Addition von HGaCl_2 an Propylen und n-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 %, $F_p = 39-40 \text{ }^\circ\text{C}$, $K_p = 120-122 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$; $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{GaCl}_2$: 72 %, $F_p = -30 \text{ }^\circ\text{C}$, $K_p = 155-160 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$]. 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 $\text{Ga}-\text{H}$ - an die $\text{C}=\text{C}$ -Gruppierung, was in Einklang mit den Verhältnissen bei der Hydroborierung oder Hydroalaniierung steht. Die Hydrolyse der RGaCl_2 -Verbindungen mit HCl und die Oxidation mit H_2O_2 führen zu den Kohlenwasserstoffen RH bzw. zu den Alkoholen ROH , doch sind die Ausbeuten meist nur wenig befriedigend.

Carbonylverbindungen werden von HGaCl_2 zu Alkoxygalliumdihalogeniden reduziert. Aus Aceton entsteht auf diese Weise Isopropoxygalliumdichlorid ($K_p = 95-97 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$):



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).

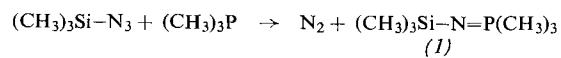
[2] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, Angew. Chem. 76, 752, 753 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 696, 696 (1964).

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-trimethylphosphorimin (1). Diese Verbindung ist aus Trimethylsilyl-azid und Trimethylphosphorimin leicht zugänglich^[1,2]:



A	B	F_p $[^\circ\text{C}]$	K_p $[^\circ\text{C}/\text{Torr}]$	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
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$ (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 CCl_4 nicht meßbar. [b] $J(^1\text{H}-\text{C}-^3\text{P}) = 12,4$,
[c] $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}) = 6,4$.

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-