

in Methanol, schwerlöslich in Toluol, Benzol und Äther und unlöslich in Heptan und Wasser. Die Lösungen färben sich an der Luft grünblau. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt und wird bei 100° auf der Kofler-Bank schwarz. Salpetersäure löst unter Zersetzung.

*Tetracarbonyldiacetonitril-molybdän*: 136 mg  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (0.51 mMole) und 368 mg *Acetonitril* (8 mMole) in 25 ccm Heptan wurden unter Durchleiten eines  $\text{N}_2$ -Stromes bis zur Abspaltung von 0.77 mMolen CO bestrahlt. Das ausgefallene  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$  wurde unter reinstem Stickstoff abfiltriert, bei Raumtemperatur und 5 Torr getrocknet und unter Stickstoff in Ampullen abgefüllt. Ausb. 66 mg (59%, bezogen auf abgespaltenes CO).

$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$  (296.1) Ber. C 33.1 H 2.09 N 9.66 Mo 33.1  
Gef. C 32.9 H 2.37 N 9.72 Mo 33.2

Die hellgelbe Verbindung ist unter  $\text{N}_2$  tagelang haltbar, an der Luft wird sie jedoch schon nach einer halben Stunde dunkel. Sie zersetzt sich i. Hochvak. nach einiger Zeit zu einer graubraunen Substanz mit völlig anderen Eigenschaften. Das Umwandlungsprodukt konnte noch nicht charakterisiert werden. Wahrscheinlich spaltet sich dabei unter Disproportionierung Acetonitril ab.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich auf der Kofler-Bank bei etwa 90°. Sie ist unlöslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen und schwerlöslich unter Braunfärbung in Benzol und Toluol. Die Farbänderung deutet auf eine Reaktion dieser Lösungsmittel mit der Substanz hin. Die Verbindung löst sich gut in Methanol und Aceton, wobei jedoch nach kurzer Zeit eine Reaktion erfolgt, denn nach einigen Stunden kann aus derartigen Lösungen  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  isoliert werden. Relativ gut haltbar ist die Verbindung unter Wasser, in dem sie unlöslich ist.

## HUBERT SCHMIDBAUR und MAX SCHMIDT

### Über Germano-siloxane, II<sup>1)</sup>

### Spaltung der Si-O-Ge-Bindung durch Aluminiumchlorid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 30. November 1960)

Aluminiumchlorid spaltet die Si—O—Ge-Bindung im Hexamethylgermano-siloxan ausschließlich zwischen Germanium und Sauerstoff: Trimethylchlorgerman und Trimethylsiloxaluminiumdichlorid sind die alleinigen Reaktionsprodukte. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Wasserfreies Aluminiumchlorid ist bereits unter milden Bedingungen in der Lage, Alkylsiloxane in Alkylchlorsilane und Alkylsiloxaluminiumchloride aufzuspalten<sup>2-4)</sup>. Auch Alkylgermoxane werden durch  $\text{AlCl}_3$  rasch angegriffen<sup>5)</sup>. Die zitierten Arbeiten

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Chem. Ber. **94**, 1138 [1961].

<sup>2)</sup> J. F. HYDE, Amer. Pat. 2645654, C. A. **48**, 7050 [1954]; Engl. Pat. 685183, C. A. **48**, 2761 [1954].

<sup>3)</sup> N. F. ORLOV, Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. **114**, 1033 [1957]; C. A. **52**, 2742 [1958].

<sup>4)</sup> A. H. COWLEY, F. FAIRBROTHER und N. SCOTT, J. chem. Soc. [London] **1959**, 717.

<sup>5)</sup> M. SCHMIDT und I. RUIDISCH, unveröffentlicht.

haben gezeigt, daß sowohl Si—O- als auch Ge—O-Bindungen durch  $\text{AlCl}_3$  gelöst werden können. Sie lassen jedoch keine Aussagen darüber zu, ob sich die genannten Bindungen in ihrer Reaktivität gegen  $\text{AlCl}_3$  untereinander wesentlich unterscheiden, will man nicht die nur wenig verschiedenen Reaktionsbedingungen rein qualitativ vergleichen.

Ein zwingender Beweis für eine stark verschiedene Reaktivität der beiden Bindungstypen sollte jedoch aus Umsetzungen mit solchen Verbindungen ableitbar sein, in denen beide miteinander zu vergleichende Gruppierungen im gleichen Molekül vorhanden sind. Solche Verbindungen sind die Alkylgermanosiloxane. Wir haben deshalb am Modell des kürzlich von uns synthetisierten Hexamethylgermanosiloxans die Spaltung der Si—O—Ge-Bindung mit  $\text{AlCl}_3$  studiert und dabei ganz eindeutige Ergebnisse erhalten.

Unsere Versuche haben nämlich gezeigt, daß äquimolare Mengen von Hexamethylgermanosiloxan und Aluminiumchlorid bereits bei  $0^\circ$  rasch und quantitativ zu Trimethylchlorgerman und Trimethylsiloxyaluminiumdichlorid reagieren. Beide Produkte



werden in hohen Ausbeuten und in großer Reinheit erhalten. Die Aufarbeitung und quantitative Erfassung der Spaltprodukte sowie ihre Analyse machen bei geeigneter Arbeitsweise keine Schwierigkeiten, da die beiden Verbindungen, deren physikalische Daten bekannt sind, leicht voneinander zu trennen und zu reinigen sind.

Die bemerkenswerte Tatsache, daß die Reaktion so klar nach einer der beiden möglichen Richtungen hin verläuft, kann ihren Grund nicht allein darin haben, daß die gefundenen Reaktionsprodukte thermodynamisch stabiler sind als diejenigen der umgekehrten Spaltung. Es ist vielmehr anzunehmen, daß dabei auch kinetische Effekte eine wesentliche Rolle spielen.

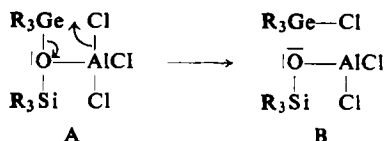
#### *Reaktionsmechanismus*

Zur Deutung des Ergebnisses eines ausschließlichen Reaktionsablaufs nach Gl. (1) kann am besten der nachstehende Mechanismus angenommen werden:

Aluminiumchlorid addiert sich als starke Lewis-Säure mit seiner Elektronenlücke an ein freies Elektronenpaar am Sauerstoff der Lewis-Base Hexamethylgermanosiloxan (A). Dadurch wird primär die Ge—O- und die Si—O-Bindung des Germanosiloxans geschwächt, da deren zusätzliche Bindungsverstärkung durch  $d_\pi$ - $p_\pi$ -Bindungen weitgehend aufgehoben wird<sup>6)</sup>. Die bei der Adduktbildung auftretenden Teiladungen wirken in gleicher Weise schwächend, vermindern also die Stabilität der genannten Bindungen. Gleichzeitig kann nun je ein Chloratom des addierten  $\text{AlCl}_3$  einen nucleophilen Angriff auf ein Silicium- oder ein Germaniumatom unternehmen. Dieser Angriff (erleichtert durch die negative Teiladung am Aluminium) führt am Germaniumatom wesentlich rascher zum Erfolg, denn die im Vergleich mit Silicium geringere Elektronegativität des Ge-Atoms und seine größere Bereitschaft, in eine höhere Koordinationszahl als 4 überzugehen, erleichtern diese Reaktionsphase um ein beträchtliches. Daraus ergibt sich für den Übergangszustand der Substitution am

<sup>6)</sup> F. G. A. STONE und D. SEYFERTH, J. inorg. nucl. Chem. 1, 112 [1955].

Germanium eine geringere Aktivierungsenergie als für den analogen Vorgang am Silicium, und die Folge davon ist eine höhere Geschwindigkeit der beobachteten Reaktion gegenüber derjenigen der Konkurrenzreaktion:

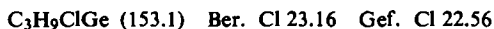


Dem Institutsvorstand Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. EGON WIBERG danken wir für die finanzielle Unterstützung ebenso wie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT. Germaniummetall wurde uns dankenswerterweise von der UNION MINIERE DU HAUT-KATANGA zur Verfügung gestellt.

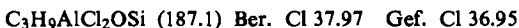
### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

0.940 g (7.05 mMol) reines, wasserfreies *Aluminiumchlorid* werden unter Feuchtigkeitsausschluß fein gepulvert und in eine Mikroschliffapparatur eingewogen. Der Reaktionskolben, dessen Gewicht zusammen mit einem Stopfen vorher bestimmt wurde, wird in einem Kältebad auf 0° gekühlt, und unter magnetischem Rühren werden allmählich 1.45 ccm (1.44 g, 7.0 mMol) reines *Hexamethylgermanosiloxan* zugegeben. In exothermer Reaktion bildet sich ein Gemisch von Trimethylchlorgerman und Trimethylsiloxyaluminiumdichlorid. Die Umsetzung wird durch 1stdg. Erwärmen auf 80° beendet. Es liegt eine klare Lösung vor. Nach dem Abkühlen wird die flüchtige Komponente bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum in eine vorher gewogene Wägefalle destilliert, welche mit flüssiger Luft gekühlt ist. Dazu wird das Gemisch nochmals auf 50° erwärmt.

Das in der Falle befindliche *Chlorgerman* wird nach dem Aufheben des Vakuums unter Feuchtigkeitsausschluß aufgetaut und die Falle zurückgewogen. Es sind 1.020 g einkondensiert, entsprechend einer Rohausbeute von 95% d. Th. Das Chlorgerman wird durch Destillation bei Normaldruck gereinigt, und seine physikalischen Daten werden bestimmt: Schmp. -16 bis -14.5°, Sdp.<sub>725</sub> 95°,  $n_D^{20}$  1.4281; Lit.<sup>7)</sup>: Schmp. -14°, Sdp.<sub>725</sub> 96°,  $n_D^{20}$  1.4283.



Das Gewicht des Rückstands im Kolben ergibt 1.337 g (7.14 mMol) *Siloxyaluminiumdichlorid*, eine Rohausbeute von 102.2% d. Th. Dieser hier etwas zu hohe Wert entspricht dem geringen Defizit an Chlorgerman und zeigt vorhandene, nicht flüchtige Verunreinigungen an. Die farblose Festsubstanz wird durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 65–80°/2 Torr gereinigt. Reinausbeute 0.87 g (66.5% d. Th.). Der hohe Ausbeuteverlust ist auf Zersetzung bei der Sublimation zurückzuführen. Schmp. 87–88°; Lit.<sup>3)</sup>: 87–88°.



<sup>7)</sup> I. RUMISCH, Diplomarb. Univ. München 1960.