

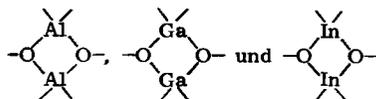
Hubert Schmidbaur und Fritz Schindler

## Heterosiloxane des Galliums und Indiums

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 22. Januar 1966)

Die Reaktionen von Trimethylgallium- und Trimethylindium-Ätherat mit Trimethyl- und Triphenylsilanol führen unter Methan-Entwicklung und Freisetzung des koordinativ gebundenen Äthers zu den Pentaorganogallo- bzw. -indo-siloxanen  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]_2$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{In}(\text{CH}_3)_2]_2$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{In}(\text{CH}_3)_2]$ . In gleicher Weise lassen sich auch die beiden Alumosiloxane  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_2$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2]$  synthetisieren. Anstelle von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  kann auch tert.-Butylalkohol eingesetzt werden, wobei die C-Analoga  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_2$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]$  bzw.  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{In}(\text{CH}_3)_2]$  erhalten werden. Alle Verbindungen sind stabile Koordinationsdimere und enthalten die viergliedrigen Metall-Sauerstoff-Ringsysteme



Die physikalischen Eigenschaften sowie die IR- und NMR-Spektren der Verbindungen werden beschrieben und vergleichend diskutiert.

In systematische Studien über Organoheterosiloxane<sup>1)</sup> haben wir jetzt auch Siloxyverbindungen des Galliums und Indiums mit den Struktureinheiten  $\text{Si}-\text{O}-\text{Ga}$  und  $\text{Si}-\text{O}-\text{In}$  mit einbezogen. Solche Verbindungen waren bisher mit wenigen Ausnahmen<sup>2-5)</sup> nicht bekannt, obgleich gerade über analoge Boro- und Alumosiloxane umfangreiche Ergebnisse vorliegen<sup>1,6-9)</sup>.

1) Teilübersicht: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 201 (1965).

2) H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **96**, 2692 (1963).

3) H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **97**, 459 (1964).

4) H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **97**, 842 (1964).

5) H. Schmidbaur und W. Findeiss, *Chem. Ber.* **99**, 2187 (1966), nachstehend.

6) F. G. A. Stone und W. A. G. Graham, *Inorganic Polymers*, Academic Press, New York 1962.

7) M. F. Lappert und G. J. Leigh, *Development in Inorganic Polymer Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1962.

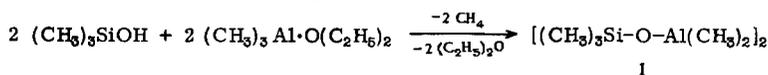
8) K. A. Andrianov et al., *Fortschr. Chem. (russ.)* **26**, 895 (1957), *C. A.* **52**, 895 (1958); **27**, 1257 (1958), *C. A.* **53**, 4802 (1959); *J. Polymer Sci.* **30**, 513 (1958); *Russian Chem. Rev. (in Englisch)* **5**, 253 (1963).

9) Ein Teil der hier beschriebenen Verbindungen war Gegenstand einer vorläufigen Mitteil.: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **77**, 169 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 152 (1965).

## Darstellung

Ein für die Reihe der Organoaluminium-alkoxide bekanntes Syntheseprinzip, nämlich die Umsetzung von Aluminiumtriorganyleen mit Alkoholen<sup>10,11</sup>), welches auch für die Darstellung der Alumosiloxane<sup>12,13</sup>) anwendbar ist, ließ sich auf die Organogallosiloxane<sup>9</sup>) und Organogallium-alkoxide<sup>1</sup>) bzw. ihre Indium-Analoga übertragen. Mit Vorteil ließen sich die Ätherate der Metallorganyle verwenden. Diese sind nicht nur leichter zu handhaben, sondern auch in einfacher Weise darstellbar. Die etwas geminderte Reaktionsfähigkeit der Ätherate machte überdies die Verwendung eines Lösungsmittels überflüssig.

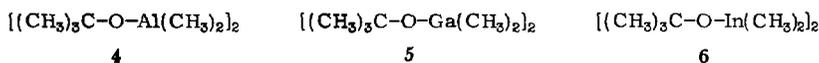
Stöchiometrische Mengen von Trimethylsilanol reagieren schon bei Raumtemperatur mit den Ätheraten von Trimethylaluminium-, -gallium und -indium mäßig exotherm unter lebhafter Methan-Entwicklung, z. B.:



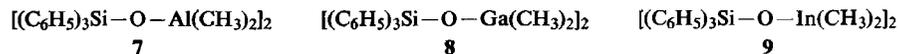
Der vorher koordinativ gebundene Äther wird dabei in Freiheit gesetzt. Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches liefert hohe Ausbeuten an Pentamethyl-alumo-, -gallo- bzw. -indo-siloxan (1), (2) und (3).

Nur 1 ist bisher auf anderen Wegen dargestellt worden<sup>1,12</sup>).

Zum Vergleich haben wir die zu 1–3 analogen Verbindungen tert.-Butyloxy-dimethylaluminium (4), -gallium (5) und -indium (6) in gleicher Weise in hohen Ausbeuten dargestellt.



Die Beispiele 7, 8 und 9 aus der Phenylreihe der Heterosiloxane konnten aus Triphenylsilanol und den entsprechenden Metallalkyl-ätheraten analog 1–3 synthetisiert werden.



Da  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$  im Gegensatz zum flüssigen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  kristallin ist, wurde hier zweckmäßigerweise in Diäthyläther als Lösungsmittel gearbeitet. Triphenylsilanol reagierte merklich langsamer als Trimethylsilanol, aber ebenso vollständig. Zur Isolierung und Reinigung der Produkte wurde hier besser umkristallisiert.

Bei den genannten Umsetzungen wurde in keinem Fall eine Zweitsubstitution am Metallalkyl zu Disiloxymetallalkylen beobachtet. Hoffmann und Tornau<sup>10</sup>) sowie Coates und Hayter<sup>11,14</sup>) haben in anderem Zusammenhang ähnliche Beobachtungen gemacht und die Befunde plausibel interpretiert.

<sup>10</sup>) Vgl. z. B. E. G. Hoffmann und W. Tornau, *Angew. Chem.* **73**, 578 (1961).

<sup>11</sup>) G. E. Coates und R. G. Hayter, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 2519.

<sup>12</sup>) H. Schmidbaur, *J. organometal. Chem.* **1**, 28 (1963).

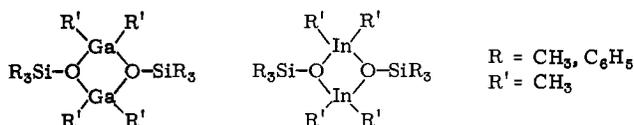
<sup>13</sup>) W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid und E. Ch. Evers, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1546 (1958).

<sup>14</sup>) G. E. Coates, *Organometallic Compounds*, 2. Aufl., S. 146, Methuen u. Co., London 1960.

## Eigenschaften

Alle Verbindungen 1–9 sind farblose feuchtigkeitsempfindliche Festkörper bzw. hochschmelzende Flüssigkeiten (2, 3), die in organischen Lösungsmitteln sehr gut (1–6) oder gut (7–9) löslich sind. Die Empfindlichkeit gegen Oxydation und Hydrolyse ist bei den aromatischen Vertretern merklich geringer als bei den aliphatischen Gliedern. 1–6 sind noch ausreichend flüchtig und lassen sich ohne Zersetzung destillieren bzw. sublimieren. 4–6 sind im festen Zustand wachsartig und fallen auch bei langsamem Abkühlen der Schmelze und bei der Sublimation nicht makrokristallin an. Ein solcher Befund hat in der Organogallium- bzw. -indium-Chemie einige Parallelen<sup>10,11,14</sup>.

*Molekulargewichtsbestimmungen* in verdünnten benzolischen Lösungen (1–2 Gew.-%) bewiesen für alle Verbindungen *dimeren* Molekülbau, wie er schon früher am Alumosiloxan 1 und seinen Derivaten<sup>1, 2, 12, 13, 15</sup> aufgefunden worden ist. Den Verbindungen kommt demnach ebenfalls eine oligomere Vierring-Struktur zu:



Für das anorganische Grundgerüst ist eine planare Anordnung der Valenzen der dreibindigen Sauerstoffatome wahrscheinlich, wie sie bei 1 bereits bewiesen wurde<sup>16</sup>. Für ein Gallium-Sauerstoff-Vierringsystem wurde kürzlich im analogen Gallogermoxan  $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{O}-\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]_2$  ebenfalls ein planares Gerüst bestätigt, was eine Planarität des Gallosiloxan-Skeletts um so wahrscheinlicher macht<sup>17</sup>. Auch die nachfolgend beschriebenen spektroskopischen Daten stützen diese Annahme, können aber eine Symmetrie  $\text{C}_{2h}$  nicht streng beweisen.

## Protonenresonanzspektren

1–3 zeigen in den Protonenresonanzspektren zunächst bei normaler Auflösung je zwei scharfe Singulettts im erwarteten Flächenverhältnis 3 : 2 (Fehlergrenze  $\pm 5\%$ ). Dieses Ergebnis bestätigt nicht nur die Bruttoformeln 1–3, sondern beweist auch die strukturelle Identität aller in den *Dimeren* enthaltenen sechs Si-ständigen und vier metallständigen Methylgruppen. Weniger symmetrische Formulierungen scheiden damit aus; nur eine Koplanarität der Sauerstoffvalenzen oder eine *trans*-Stellung der Silylreste bei Nichtplanarität der O-Valenzen bleiben erlaubte Möglichkeiten. Daneben ist ein sehr rascher Konfigurationswechsel ebenfalls nicht auszuschließen. Die bei Raumtemperatur gefundenen Halbwertsbreiten der Signale ( $\sim 1-2$  Hz) machen dies jedoch unwahrscheinlich.

Bei hoher Auflösung lassen sich symmetrisch zu den Hauptsignalen die Satelliten der  $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -Kopplung feststellen (Tab. 1). Letztere erweisen sich

<sup>15</sup> H. Schmidbaur, H. Hussek und F. Schindler, Chem. Ber. 97, 255 (1964).

<sup>16</sup> P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] 1962, 1721 und 1963, 2562.

<sup>17</sup> P. J. Wheatley, private Mitteil. Dezember 1965. Vgl. dazu H. Schmidbaur und B. Armer, Angew. Chem. 78, 305 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 313 (1966).

bei ausreichend kleinen Konzentrationen ( $<15\%$  v/v) als praktisch konzentrations-unabhängig ( $\pm 1-2$  Hz). Dieser Befund macht das Vorliegen eines konzentrations-abhängigen Oligomergleichgewichts ebenso unwahrscheinlich wie die erwähnten eindeutigen Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Ergebnisse der Messungen für 4–6 waren im Prinzip gleichartig, wenn man von den Veränderungen der  $J$ - und  $\delta$ -Werte sowie vom Fehlen der  $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ -Satelliten absieht (Tab. 1).

Für 7–9 erschien erwartungsgemäß zusätzlich zu den Methylsingulets je ein Aromatenmultiplett. Wir haben uns hier auf eine grobe Angabe der chemischen Verschiebung und eine Bestimmung des Integralverhältnisses (hier 15:6) beschränkt (Tab. 1).

Tab. 1. NMR-Daten der Verbindungen 1–9. (Alle Werte in Hz bei 60 MHz;  $30 \pm 2^\circ$ ; negative  $\delta$ -Werte für niedrigere Feldstärken, bezogen auf den internen Standard TMS; Fehlergrenzen im allgemeinen bei  $\pm 1-2$  Hz;  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$  wurde durch eine größere Zahl von Messungen und Mittelwertbildung genauer bestimmt. Die intensitätsschwachen Kopplungskonstanten wurden an konzentrierten Lösungen in  $\text{CCl}_4$  gemessen,  $c = 15\%$  v/v, die  $\delta$ -Werte an verdünnten Lösungen,  $c = 5\%$  v/v)

Verbindung	Me	$\delta \text{CH}_3\text{Me}$	$\delta \text{RSi,C}$	$J(^1\text{H}-^{13}\text{C})\text{Me}$	$J(^1\text{H}-^{13}\text{C})\text{Si,C}$	$J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$
1	Al	+49.0	– 12.0	111.5	119.0	7.08
2	Ga	+17.0	– 5.0	122.0	118.0	6.86
3	In	+ 7.5	– 0.8	127.6	117.8	6.72
4	Al	+46.0	– 82.0	110.5	124.5	–
5	Ga	+16.0	– 73.5	120.0	124.0	–
6	In	+ 8.7	– 70.3	126.0	123.7	–
7	Al	+71.5	–442	– a)	–	–
8	Ga	+34.4	–438	– a)	–	–
9	In	+26.6	–437	– a)	–	–

a) Löslichkeit war zu gering.

Von größtem Interesse ist zunächst die Zunahme der Abschirmung der *Si*-ständigen Methylgruppen bei der Substitution von Aluminium gegen Gallium bzw. Indium in 1–3 die sich bezeichnenderweise bei den *C*-ständigen Methylgruppen in 4–6 in gleichem Ausmaß wiederfindet:  $\Delta\delta = 11.2$  bzw.  $11.7$  Hz. Diese positive Verschiebung der Methylsignale ist einer Abnahme der Acceptorstärke der Metallatome im Sinne von  $\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$  zuzuschreiben. Diese Reihenfolge stimmt gut mit älteren Befunden bei thermochemischen<sup>18)</sup> und Dipolmessungen<sup>19)</sup> an Donator-Acceptor-Komplexen der Triorganometalle und Metalltrihalogenide<sup>20,21)</sup> überein. (Einem direkten Vergleich dieser auf so unterschiedliche Weise an so verschiedenartigen Verbindungstypen gewonnenen Werte stehen aber natürlich Bedenken entgegen.) Die abnehmende

18) G. E. Coates, J. chem. Soc. [London] 1956, 3351 und 1951, 2003.

19) W. Strohmeier und K. H. Hümpfer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1010 (1957).

20) M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] 1962, 542.

21) M. F. Lappert und J. K. Smith, J. chem. Soc. [London] 1965, 5826 und dort zitierte Literatur.

Beanspruchung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome durch die Metallatome kann für die Trimethylsiloxy-Gruppe steigende Bindungsordnung der Si—O-Bindung bedeuten, wofür sich in den IR-Spektren tatsächlich Anhaltspunkte finden.

Gleichzeitig wirken sich diese Veränderungen der Si—O-Bindung auf die übrigen drei Valenzen der Siliciumatome aus, wie dies aus den Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$  und sogar  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  erkennbar ist. Bei beiden Konstanten findet sich eine gleichlaufende<sup>22)</sup> systematische Verkleinerung für die Reihe Al — Ga — In, wie sie an anderen Reihen von Heterosiloxanen schon früher festgestellt wurde<sup>27)</sup>. Dieses Ergebnis läßt sich in grob vereinfachender Weise im Sinne der Bentschen Regel mit steigenden p-Anteilen der auf die C-Atome gerichteten Si-Valenzen deuten (als einer Konsequenz der abnehmenden Elektronegativität der Sauerstoffatome)<sup>28)</sup>. Das gleiche gilt natürlich — in geringerem Maße — für die auf die Wasserstoffatome gerichteten Valenzen der C-Atome.

Eine Deutung der Phänomene mittels steigender (p-d) $\pi$ -Anteile der Si—O-Bindungen entlang der Reihe erscheint ebenfalls denkbar, ermangelt aber noch einer klaren Exposition der Zusammenhänge zwischen Kopplungskonstante und spd-Hybridisierung. Für die gleichartige Verkleinerung der  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})\text{C}$ -Werte in 4—6 ist eine solche Erklärung dagegen im Prinzip nicht verwendbar und so erscheint ihr Wert auch für 1—3 zweifelhaft.

Der Umstand, daß bei den zur Diskussion stehenden Kopplungskonstanten die realen Veränderungen und die Fehlergrenze der Messungen in der gleichen Größenordnung liegen, läßt jede quantitative Diskussion unangebracht erscheinen. Aus diesem Grunde kann nur die — eindeutig festzustellende — Richtung der Veränderung ausgewertet werden.

Die Signalverschiebungen  $\delta \text{CH}_3\text{Me}$  der metallständigen Methylgruppen in Abhängigkeit vom Metallatom entsprechen ebenso wie die  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})\text{Me}$ -Werte denen bei den Triorganometallen und ihren funktionellen Derivaten. Auch hier werden bei den Al-Verbindungen die höchsten positiven Verschiebungen und die kleinsten Kopplungskonstanten innerhalb der Reihe gefunden. Interessanterweise zeigen sich für  $\delta \text{CH}_3\text{Me}$  und  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})\text{Me}$  keine nennenswerten Differenzen bei den Paaren 1/4, 2/5 und 3/6, was einen außerordentlich geringen Einfluß der C/Si-Substitution auf die Dimethylmetall-Gruppierungen anzeigt. Eine drastische Änderung der Bindungsverhältnisse beim Übergang von der tert.-Butyloxy- zur Trimethylsiloxy-Verbindung, etwa durch eine besondere Bedeutung der Si-d-Orbitale für das anorganische Grundgerüst, erscheint daher unwahrscheinlich, obwohl die Planarität der Sauerstoffvalenzen dies a priori durchaus möglich erscheinen läßt<sup>12)</sup>.

Die abnorm starke Abschirmung der Methylprotonen in 7—9 führen wir auf Anisotropie-Effekte der Phenylringe zurück.

22) Neuere Angaben über Metallsilylamide von Zn, Cd und Hg<sup>23)</sup>, wonach sich  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  und  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$  innerhalb dieser Reihe gegenläufig verändern sollen, erscheinen uns bemerkenswert, da bei allen anderen bekannten Beispielen u. W. gleichsinnige Veränderungen beobachtet werden<sup>24—26)</sup>.

23) H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, J. organometal. Chem. 3, 113 (1965).

24) H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 (1963).

25) E. A. V. Ebsworth und S. G. Frankiss, J. Amer. chem. Soc. 85, 3526 (1965).

26) H. Schmidbaur und I. Ruidisch, Inorg. Chem. 3, 599 (1964).

27) H. Schmidbaur und H. Hussek, J. organometal. Chem. 1, 244 (1964).

28) H. A. Bent, Chem. Reviews 61, 275 (1961); J. inorg. nuclear Chem. 19, 43 (1961).

## Infrarotspektren

Die Verbindungen **2** und **3** zeigen bandenarme Schwingungsspektren, so daß einer lückenlosen Zuordnung nur wenig Schwierigkeiten entgegenstanden. Überdies liegt dazu Vergleichsmaterial von Organo-Ga- und -In-Verbindungen und ihrer Derivate vor<sup>14, 29-32)</sup> (Tab. 2). Die Lagen der CH<sub>3</sub>-Valenz-, -Deformations- und -Pendelschwingungen sowie der Si—C- und Metall—C-Valenzschwingungen können leicht bestimmt werden, da ihre Frequenzen in den erwarteten „normalen“ Bereichen liegen.

Tab. 2. Infrarotdaten von **1**–**3** und (teilweise) von **4**–**6** (PE 221, Feststoffe in Nujol, Flüssigkeiten kapillar)

1	4	2	5	3	6	Zuordnung
2959 st		2959 sst		2959 sst		ν CH <sub>3</sub>
2933 st		2899 st		2899 st		
8299 Sch		2793 Sch		2833 Sch		
2857 s		2381 s		2299 ss		
2817 s						
2353 ss						
1443 ss		1439 s		1441 m		δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> Si
1414 m		1412 s		1408 m		
				1395 m		
				1361 s		
1323 s		1307 s		1320 m		δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> Si
1269 st		1266 st		1261 st		δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> Si
1258 sst		1255 sst		1250 sst		
1196 st	1195 st	1205 st	1202 st	1163 st	1160 st	δ CH <sub>3</sub> Me
1060 m		964 s		1052 ss		
950 ss		941 s		1037 ss		
823 sst		869 sst		901 sst		ν (Si—O $\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{Me} \end{matrix}$ )
				878 sst		
847 sst		841 sst		836 sst		ρ CH <sub>3</sub> Si
757 m		819 Sch		816 Sch		
		758 m		749 st		
		752 m				
697 st	685 st	736 st	733 st	712 st	708 st	ρ CH <sub>3</sub> Me
576 s		694 s	690 s			
687 m		686 m		680 m		ν <sub>as</sub> SiC <sub>3</sub>
633 Sch		658 s		598 s		
697 st	(672 s)	598 sst	586 st	524 st	523 st	ν <sub>as</sub> MeC <sub>2</sub>
545 Sch	564 st	540 st	537 st	486 s	484 m	
576 m						
479 s						
408 s						
608 st		510 sst		451 sst		ν (—O $\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{Me} \end{matrix}$ O—)
358 sst		333 sst		318 st		
		324 Sch				

<sup>29)</sup> G. E. Coates und R. N. Mukherjee, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1295.

<sup>30)</sup> O. T. Beachley und G. E. Coates, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3241.

<sup>31)</sup> O. T. Beachley, G. E. Coates und G. Kohnstam, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3248.

<sup>32)</sup> J. R. Hall, L. A. Woodward und E. A. V. Ebsworth, Spectrochim. Acta [London] **20**, 1249 (1964).

Dies gilt nicht in gleichem Maße für **1**, wo im Gebiet von 750–550/cm eine größere Zahl sich teilweise überlagernder Banden auftritt. Diese Schwierigkeiten sind auch von anderen IR-Arbeiten über Methylaluminium-Derivate gut bekannt<sup>29–31,33</sup>) und resultieren vermutlich aus einer weitgehenden Überlagerung von Pendel- und Valenzschwingungen der CH<sub>3</sub>—Al-Gruppierungen. Die hier getroffene Zuordnung ist deshalb als noch unsicher zu betrachten<sup>12</sup>). (Sie ergänzt und verbessert jedoch unsere früheren Angaben, die sich nur auf Spektren im NaCl-Bereich stützen konnten<sup>12</sup>.) Die für unsere Problemstellung besonders wichtigen Schwingungen des Si—O—Al-Gerüsts werden jedoch nicht betroffen. Zur Sicherung einiger Zuordnungen für **1–3** konnten die Spektren von **4–6** dienen, soweit die Dimethylmetall-Gruppierungen betroffen wurden. Die entsprechenden Zahlenwerte gibt ebenfalls die Tab. 2. Die Übereinstimmung ist fast durchwegs überraschend gut. Auf die Schwingungen der tert.-Butyloxy-Gruppierung soll hier nicht eingegangen werden.

Die Veränderungen in Abhängigkeit vom Metallatom Al, Ga, In sind bei den Si-ständigen Methylgruppen recht klein und auch bei den Deformations- und Pendelschwingungen nur eben noch merklich. Immerhin weist  $\delta_s\text{CH}_3\text{Si}$  bereits einen deutlichen „Gang“ nach längeren Wellen auf, wie er sich auch bei  $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$  wiederfindet. Eine Interpretation erscheint wegen der sehr geringen Effekte nicht gerechtfertigt (vgl. dazu die Effekte bei den NMR-Spektren). Ausgeprägte Verschiebungen zeigen jedoch die Schwingungen des Si—O— $\begin{matrix} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{Me} \end{matrix}$ —Si-Gerüsts, von denen vor allem  $\nu\text{Si—O}$  eindeutig einzuordnen ist. Diese Bande rückt beim Übergang von **1** über **2** nach **3** systematisch nach kürzeren Wellenlängen, ist also offenbar mit keinem Masseneffekt der Metalle Me behaftet. Letzterer wird aber bei den übrigen beiden Banden der Vierringsysteme offensichtlich, wo von **1** nach **3** starke längerwellige Verschiebungen eine Interpretation als  $\nu\text{Me—O}$  zulassen.

Die starke Verkürzung der Wellenlänge für  $\nu\text{Si—O}$  bei Substitution von Aluminium gegen Gallium und Indium ist in gleicher Weise auch bei den Spektren von **7–9** festzustellen (Tab. 3) und deutet auf eine systematische Verstärkung der Si—O-Bindung hin, wofür sich auch aus den NMR-Daten Hinweise ergeben hatten. Der umgekehrte Effekt für die Me—O-Bindungen ist in den IR-Spektren nur schwer von überlagerten Masseneffekten zu trennen, solange nicht völlig übereinstimmende Symmetrieverhältnisse zu Grunde gelegt werden können.

Die übrigen Banden von **7–9** beinhalten einige Parallelen zu denen der (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Me-Einheiten von **1–6** und zusätzlich die wichtigsten Phenylschwingungen der Triphenylsiloxy-Reste. Letztere unterscheiden sich nur wenig von den Daten des Triphenylsilanol<sup>34</sup>), wo Wasserstoffbrückenbindungen ebenfalls zu einer Mehrfachkoordination der Sauerstoffatome Anlaß geben.

Über das hier fehlende Heterosiloxan des *Thalliums* wurde in einer vorläufigen Mitteilung schon berichtet<sup>35</sup>). Die auf anderem Wege dargestellte Verbindung soll

33) H. W. Schrötter und E. G. Hoffmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 627 (1964).

34) K. Licht und H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 190 (1963).

35) H. Schmidbaur und F. Schindler, Angew. Chem. **77**, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 876 (1965).

in sinnvollerer Weise erst zusammen mit den Heterosiloxanen des Platins, Golds, Quecksilbers, Bleis und Wismuts behandelt werden<sup>36)</sup>.

Tab. 3. Infrarotdaten von 7–9 (PE 137, kapillare Nujol-Emulsionen)

7	8	9	Zuordnung
1196 st	1206 m 1188 s	1188 ss 1166 ss 1156 ss	δ CH <sub>3</sub> Me
1136 ss	1156 ss	1156 ss	
1121 sst 1109 Sch	1117 sst 1106 Sch 1064 s	1114 sst 1109 Sch 1064 s	
1031 ss 1000 s	1029 s 997 m	1031 ss 999 s	
817 sst	846 sst	877 sst	v Si—O
748 m 738 st 719 sst 697 sst 676 Sch	756 Sch 742 st 714 Sch 702 sst 676 Sch	742 st 731 m 712 sst 702 sst 676 Sch	} Ph + δ CH <sub>3</sub> Me

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, sind wir für großzügige Förderung zu großem Dank verpflichtet. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* danken wir für finanzielle Unterstützung, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer.

### Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden wegen der Oxydations- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen unter größtmöglichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Handhabung der relativ stabilen Endprodukte waren jedoch bei raschem Arbeiten keine besonderen Vorkehrungen nötig, da hier nur sehr langsam Zersetzung eintritt. Offenbar schützt eine an der Oberfläche gebildete Schicht von Hydrolysat bzw. Oxydationsprodukt vor weiteren Angriffen der Atmosphäre. Zur Darstellung der Ausgangsmaterialien bedienten wir uns bekannter Verfahren (siehe Monographien über metallorganische bzw. siliciumorganische Verbindungen). Analysen der Produkte wurden in üblicher Weise durch Verbrennung ausgeführt und ergaben wegen gewisser Schwierigkeiten beim Verbrennungsvorgang auch bei mehrfacher Bestimmung nicht immer ganz befriedigende Werte (Tab. 4). Molekulargewichte wurden unter Feuchtigkeitsausschluß kryoskopisch in Benzol bestimmt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 Spektrometer, die IR-Spektren mit den Geräten Perkin Elmer 221 und 137 aufgenommen. Auch hier wurde vor allem auf Feuchtigkeitsausschluß geachtet.

*Darstellung:* Zu den in Tab. 5 angegebenen Mengen des *Metalltrimethyl-Ätherats* in einem kleinen Mehrhalskolben wurde unter Einleiten von Stickstoff und magnetischem Rühren langsam bei der angegebenen Temperatur das reine *Trimethylsilanol* oder die äther. Lösung von *Triphenylsilanol* gegeben, wobei sich die entsprechende Menge Methan entwickelte. Zur Beendigung der Reaktion wurde anschließend noch im Wasserbad 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des gebildeten Äthers und eines geringen Überschusses des Metallorganyl-Ätherats wurde das Produkt i. Vak. destilliert (2, 3) bzw. sublimiert (1, 4–6). 7–9 wurden aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert.

<sup>36)</sup> H. Schmidbauer, F. Schindler und M. Bergfeld, in Vorbereitung.

Tab. 4. Eigenschaften und Analysen der Verbindungen 1–9

Summenformel	Schmp. (Sdp./Torr)	Analyse		
		Mol.-Gew.	C	H
(C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> AlOSi) <sub>2</sub> (1)	45.5° <sup>12)</sup> (35°/1) <sup>a)</sup>	12)	12)	12)
(C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> GaOSi) <sub>2</sub> (2)	16.5° (34–35°/3)	Ber. 378.0	31.84	7.99
(C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> InOSi) <sub>2</sub> (3)	16° (57–58°/3)	Gef. 396	31.87	7.23
(C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> InOSi) <sub>2</sub> (3)	16° (57–58°/3)	Ber. 468.2	25.62	6.42
(C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> AlO) <sub>2</sub> (4)	40° <sup>b)</sup> (45°/1.5) <sup>a)</sup>	Gef. 444	25.50	6.81
(C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> AlO) <sub>2</sub> (4)	40° <sup>b)</sup> (45°/1.5) <sup>a)</sup>	Ber. 260.3	55.38	11.61
(C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> GaO) <sub>2</sub> (5)	60° <sup>b)</sup> (60°/1.5) <sup>a)</sup>	Gef. 253	54.12	10.80
(C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> GaO) <sub>2</sub> (5)	60° <sup>b)</sup> (60°/1.5) <sup>a)</sup>	Ber. 345.8	41.60	8.72
(C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> InO) <sub>2</sub> (6)	90° <sup>b)</sup> (70°/1.5) <sup>a)</sup>	Gef. 346	41.80	8.70
(C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> InO) <sub>2</sub> (6)	90° <sup>b)</sup> (70°/1.5) <sup>a)</sup>	Ber. 436.0	33.21	6.82
(C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> AlOSi) <sub>2</sub> (7)	196–198°	Gef. 432	32.10	6.23
(C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> AlOSi) <sub>2</sub> (7)	196–198°	Ber. 664.9	72.32	6.36
(C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> GaOSi) <sub>2</sub> (8)	177–182°	Gef. 642	71.05	6.35
(C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> GaOSi) <sub>2</sub> (8)	177–182°	Ber. 750.4	64.02	5.64
(C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> InOSi) <sub>2</sub> (9)	154–157°	Gef. 690	65.91	5.43
(C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> InOSi) <sub>2</sub> (9)	154–157°	Ber. 840.6	57.10	5.04
		Gef. 850	58.21	5.00

a) Sublimiert.

b) Wachsartig.

Tab. 5. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung von 1–9

	Metallalkyl-Ätherat		Silanol bzw. tert.-Butylalkohol		Reaktions-		Ausb.	
	g	mMol	g	mMol	-Temp.	-Zeit (Std.)	g	%
1	4.20 <sup>a)</sup>	28.8	2.30	25.5	0–35°	2	3.10	92
2	5.00 <sup>b)</sup>	29.5	2.56	28.5	25–35°	2	5.25	97
3	6.5 <sup>c)</sup>	29.5	2.56	28.5	25–35°	4	6.10	92
4	3.4 <sup>a)</sup>	23.3	1.70	23.0	0–35°	2	2.85	95
5	3.09 <sup>b)</sup>	15.1	1.12	15.0	25–35°	3	2.25	87
6	4.16 <sup>c)</sup>	18.5	1.30	17.5	25–35°	3	3.50	91
7	2.76 <sup>a)</sup>	18.9	5.00	18.1	0–35°	1	5.70	95
8	1.79 <sup>b)</sup>	8.8	2.07	7.5	25–35°	2	2.70	96
9	2.53 <sup>c)</sup>	11.5	2.79	10.1	25–35°	4	3.57	85

a) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.b) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ga·1.2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O.c) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>In·0.9(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O.

[26/66]