

Hubert Schmidbaur und Wolfgang Findeiss

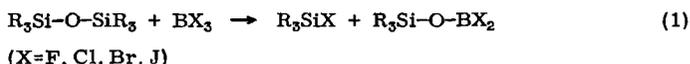
Neue Wege zu Organogalliumhalogeniden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg^{1,2)}

(Eingegangen am 22. Januar 1966)

Wasserfreies Galliumtrichlorid bzw. -tribromid werden von Tetraorganosilanen, Hexamethyldisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan in Organogalliumdihalogenide $RGaX_2$ übergeführt ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$; $X = Cl, Br$). Als Nebenprodukte entstehen Triorganohalogensilane bzw. Methylhalopolysiloxane. Auch Tetramethylgerman zeigt diese Reaktion und wird von $GaCl_3$ in Trimethylchlorgerman umgewandelt, wobei wieder hohe Ausbeuten an CH_3GaCl_2 entstehen. An unterschiedlich substituierten Tetraorganosilanen wird eine Selektivität bei der Si—C-Spaltung beobachtet, die zu mechanistischen Überlegungen Anlaß gibt. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die spektroskopischen Daten der erhaltenen dimer aufgebauten Organogalliumdihalogenide werden beschrieben. Dimeres Trimethylsiloxy-galliumdichlorid ist auf dem Umweg über die doppelte Umsetzung von $GaCl_3$ und Lithiumtrimethylsilanolat darstellbar.

Borhalogenide spalten Hexamethyldisiloxan und seine Homologen³⁻⁷⁾ an der Disiloxanbrücke unter (teilweise nur intermediärer) Bildung von Halogensilanen und Siloxy-bordihalogeniden:



In ähnlicher Weise verlaufen die Borhalogenidspaltungen an Dialkylpolysiloxanen⁸⁾ unter ausschließlicher Si—O-Trennung. Dabei ist die Skala der Spaltprodukte schon reichhaltiger: $(R_2XSiO)_3B, R_2XSiOBX_2, B_2O_3, R_2XSiOSiXR_2$ etc. In keinem Falle aber wird *Alkylierung* der Borhalogenide beobachtet.

Die *Aluminiumhalogenid*-Spaltung von Organodisiloxanen kann nach umfangreicheren Arbeiten der letzten Jahre^{9,10)} ebenfalls als geklärt gelten. Alleinige Reaktionsprodukte sind wiederum Triorganohalogensilane und — hier dimere — Triorganosiloxy-metalldihalogenide:

1) Gegenwärtige Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.

2) 2a) Vorläufige Mitteil.: *H. Schmidbaur und W. Findeiss, Angew. Chem.* **76**, 752 u. 753 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 696 (1964); 2b) Dissertat. *W. Findeiss*, Univ. Marburg 1965.

3) *E. Wiberg und U. Krüerke, Z. Naturforsch.* **8b**, 608 (1953).

4) *H. J. Emelius und M. Onyschuk, J. chem. Soc. [London]* **1958**, 604.

5) *J. V. Urenovitch und A. G. MacDiarmid, J. chem. Soc. [London]* **1963**, 1091.

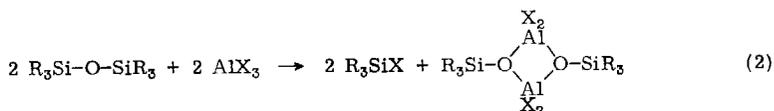
6) *M. Onyschuk, Canad. J. Chem.* **39**, 808 (1961).

7) *Ch. H. Van Dyke und A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem.* **3**, 747 (1964).

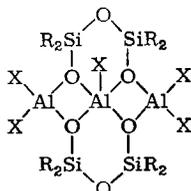
8) *P. A. McCusker und T. Ostdick, J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1103 (1958), **81**, 5550 (1959).

9) *H. Schmidbaur, H. Hussek und F. Schindler, Chem. Ber.* **97**, 255 (1964) und dortige Literaturangaben.

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



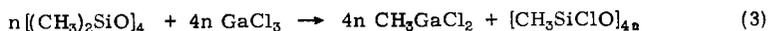
Organopolysiloxane liefern mit Aluminiumhalogeniden neben Organohalosiloxanen die ungewöhnlich zusammengesetzten Produkte^{2b, 10-12}) $(\text{R}_2\text{Si})_4\text{O}_6\text{Al}_3\text{X}_5$, deren Struktur erst in allerjüngster Zeit endgültig sichergestellt werden konnte¹³):



Die offenbar vielfältigen Aspekte dieses Reaktionstyps veranlaßten uns in Fortführung unserer Arbeiten über Heterosiloxane zu analogen Untersuchungen mit *Galliumhalogeniden*. Wir fanden dabei ein wiederum anderes Reaktionsverhalten der Organosiloxane gegenüber den Metallhalogeniden, das uns schließlich zu einer Reihe von Versuchen über Organogalliumhalogenide ganz allgemein führte.

Umsetzungen

Octamethylcyclotetrasiloxan und Galliumtrichlorid: Das stabilste Oligomere der Dimethylpolysiloxan-Reihe reagiert mit GaCl_3 in völlig anderer Weise als mit BCl_3 und AlCl_3 , nämlich unter Methylierung des Galliums zu Methylgalliumdichlorid:



Nebenprodukt ist höher polymeres Methylchlorsiloxan der in der Gleichung formulierten mittleren Zusammensetzung. Es ist schwer flüchtig und nicht völlig von galliumhaltigen Substanzen zu trennen. Die Ausbeuten an CH_3GaCl_2 liegen bei 85%, bezogen auf eingesetztes GaCl_3 . Eine Weiteralkylierung zu Dimethylgalliumchlorid oder Trimethylgallium wurde nicht beobachtet.

Um die allgemeinere Gültigkeit dieses Reaktionsprinzips zu prüfen, haben wir auch andere Siloxane mit Galliumhalogeniden umgesetzt.

Hexamethyldisiloxan und Galliumtrichlorid reagieren im Molverhältnis 1:1 schon bei gelindem Erwärmen und ohne Lösungsmittel ebenfalls unter Methylierung des Galliums nach:



Nebenprodukte des wiederum zu 85% (bei 100° Reaktionstemp.) isolierbaren CH_3GaCl_2 sind Trimethylchlorsilan und unreines, schwerflüchtiges Dimethylpoly-

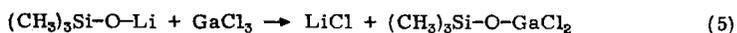
¹¹) A. A. Zhdanov, K. A. Andrianov und A. A. Bogdanova, *Izvest. Akad. Nauk SSR, Otdel. Khim. Nauk* **1961**, 1261, C. A. **56**, 1472 (1962).

¹²) K. A. Andrianov, *Russian Chem. Rev.* **5**, 253 (1963) (Englisch).

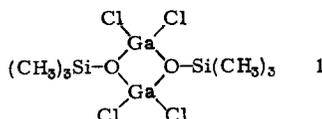
¹³) M. Bonamico, Rom, persönliche Mitteilung.

siloxan. Es kommt hier also wieder nicht zur Bildung der (von Bor und Aluminium her bekannten) Triorganosiloxy-metalldihalogenide, etwa des Typs $[R_3Si-O-GaX_2]_2$. Dies konnte seine Ursache in einer unerwartet geringen Stabilität dieses bisher unbekanntes Verbindungstyps haben, falls diese Stufe überhaupt bei der Reaktion durchlaufen wird. Zur Prüfung dieser Frage haben wir die genannte Verbindung auf anderem, bekanntem^{9,10} Wege darzustellen versucht:

Lithiumtrimethylsilanolat und Galliumtrichlorid reagieren in Diäthyläther bei Raumtemperatur rasch unter Abscheidung von Lithiumchlorid. Durch Vakuumsublimation erhält man zu 54% eine farblose kristalline Verbindung der gewünschten Zusammensetzung:



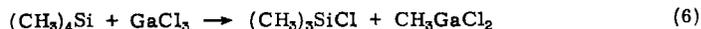
Molekulargewichtsbestimmungen ergaben Werte für das *Dimere*, so daß dem so erhaltenen Trimethylsiloxy-galliumdichlorid eine verbrückte Struktur des Typs **1** zukommt, wie sie für Aluminium-Analoga mehrfach gesichert wurde^{9,10,13}. IR-



und ¹H-NMR-Spektrum bestätigen diese Annahme. So erscheinen die Schwingungen $\delta_{as}CH_3Si$, ρ_1CH_3Si und ρ_2CH_3Si in gewohnten Positionen und die Si—O-Valenzschwingungen bei 785 (Sch) und 770/cm (sst), also sehr ähnlich dem eng verwandten Trimethylsiloxy-aluminiumdichlorid. Nicht verbrückte Siloxygruppierungen zeigen andere IR-Absorptionen. Die chemische Verschiebung $\delta_{CH_3Si} = -25.0$ Hz ist praktisch gleich der bei der zuletzt genannten Verbindung gefundenen (-25.5 Hz)⁹, stark verschieden aber von den Werten, die man bei nicht-brückenbildenden Siloxygruppen am Gallium beobachtet¹⁰.

Die offenbar ausreichende Stabilität von $(CH_3)_3SiOGaCl_2$ macht diese Verbindung als Zwischenprodukt bei der $GaCl_3$ -Spaltung von Hexamethyldisiloxan unwahrscheinlich. Vermutlich wird das Siloxan direkt an einer Stelle entmethyliert und unter Lewis-Säure-Katalyse ($GaCl_3$, CH_3GaCl_2) dann zu Trimethylchlorsilan und Polysiloxan disproportioniert.

Siliciumtetraorganyle und Galliumtrichlorid: Die genannten Reaktionen ließen vermuten, daß auch einfache Tetraorganyle des Siliciums zur Alkylierung von Galliumhalogeniden befähigt sein sollten. *Tetramethylsilan* reagiert mit $GaCl_3$ tatsächlich

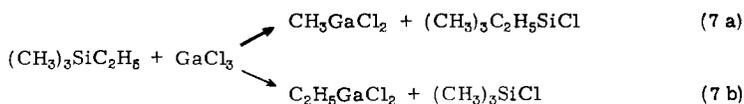


schon bei 20° im Einschlußrohr ohne Lösungsmittel glatt nach (6) ausschließlich zu den leicht trennbaren Produkten Trimethylchlorsilan und Methylgalliumdichlorid.

Wir haben diesen Reaktionsverlauf an einer Reihe anderer Beispiele bestätigt gefunden. Danach ist auch Galliumtribromid, nicht aber Galliumtrijodid (s. u.), zu diesen Umsetzungen befähigt.

Tetraäthylsilan liefert mit GaCl_3 und GaBr_3 zu 94 bzw. 84% Äthylgalliumdichlorid bzw. -dibromid neben Triäthylchlor- bzw. Triäthylbromsilan.

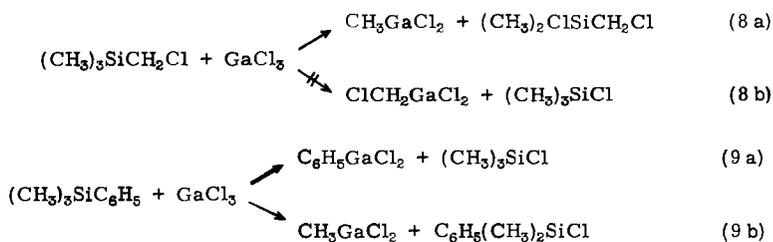
Bei unterschiedlichen Substituenten am Silicium zeigte sich eine gewisse Selektivität der Si—C-Spaltung: *Trimethyläthylsilan* ergab mit GaCl_3 vorwiegend ($>3:1$) Methylgalliumdichlorid und Dimethyläthylchlorsilan (7a) neben wenig Äthylgalliumdichlorid und Trimethylchlorsilan (7b):



Die analoge GaBr_3 -Reaktion ergab dagegen die Produkte beider Reaktionswege im „statistischen“ Verhältnis ($\sim 3:1$).

Eine deutlichere Abstufung der Reaktivität ist aber bei *Trimethyl-chlormethylsilan* zu erkennen. Dabei kommt die Abspaltung der Chlormethylgruppe überhaupt nicht zum Zuge (8b); die entsprechenden Produkte sind NMR-spektroskopisch nur in geringen Mengen eben noch nachweisbar. Isolierbar sind nur Methylgalliumdichlorid und Dimethyl-chlormethyl-chlorsilan (8a).

Trimethylphenylsilan wies eine klar gesteigerte Reaktivität der Si— C_6H_5 - relativ zur Si— CH_3 -Bindung auf und lieferte mit GaCl_3 viel Phenylgalliumdichlorid (9a) neben sehr wenig Methylgalliumdichlorid (9b).



Trimethylvinylsilan ergab ein schwer trennbares Gemisch von Methyl- und Vinylgalliumdichlorid, über das wegen der Instabilität des letzteren keine sicheren Aussagen zu erhalten waren. Das Gemisch der flüchtigen Anteile $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zeigte spektroskopisch die Zusammensetzung 1:5, was auf eine erhöhte Reaktivität der Si-Vinyl-Bindung deutet.

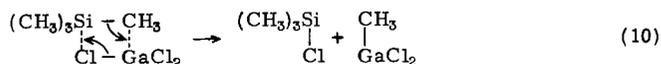
Reaktionsmechanismus

Die gefundene Abstufung des Reaktionsvermögens verschiedener Si—C-Bindungen gegenüber Galliumtrihalogeniden läßt einen Reaktionsmechanismus vermuten, wie er für ähnliche Reaktionstypen schon mehrfach postuliert wurde^{3-8,12,14,15}). Die deutliche Bevorzugung des elektropositiveren (CH_3 gegenüber CH_2Cl) und elektronen-

¹⁴) C. Eaborn, J. chem. Soc. [London] 1949, 2755. Vgl. auch C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworth, London 1960.

¹⁵) M. G. Woronkow, Habilitationsschrift, Univ. Moskau 1961.

reicheren (Phenyl und Vinyl gegenüber Methyl) Substituenten legt einen *elektrophilen* Angriff der Lewis-Säuren GaCl_3 und GaBr_3 an einem zu Silicium benachbarten C-Atom nahe, dem sich eine Spaltung nach einem Vierzentren-Schema anschließt. Kleinere Effekte, wie die Bevorzugung von Methyl- gegenüber Äthylgruppen, sind vermutlich sterischen Ursprungs.



Es verwundert in diesem Zusammenhang nicht, daß die hohe Reaktivität der Galliumhalogenide auf GaCl_3 und GaBr_3 beschränkt ist. Nur diese Verbindungen besitzen eine energiereiche niedermolekulare Struktur mit der (kleinen) Koordinationszahl 4 am Gallium^{16,17}. Galliumtrijodid bildet dagegen ein polymeres Schichtengitter mit Galliumatomen der Koordinationszahl 6¹⁸. Auch hochpolymeres Aluminiumtrichlorid (KZ 6 am Aluminium) ist verhältnismäßig reaktionsträge: Tetramethylsilan reagiert selbst bei hohen Temperaturen im Bombenrohr kaum mit AlCl_3 ! Arylsilane und Alkylsilane mit längeren Alkylketten sind aber bereits labil gegen Aluminiumhalogenide¹⁴.

Auch Indiumtrichlorid und -tribromid mit hochkoordinierten Kristallgittern reagieren nach unseren Versuchen nicht mit Organosilanen. InCl_3 gibt mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ selbst bei 200° im Einschlußrohr kein Trimethylchlorsilan. Selbstverständlich spielen auch die geringen Löslichkeiten und die geringe Flüchtigkeit der koordinationspolymeren Metallhalogenide eine bedeutende Rolle.

Tetramethylgerman und Galliumtrichlorid: Die mit einer Si—C-Bindung vergleichbare Polarität einer Ge—C-Bindung und die niedrigere Bindungsenergie der letzteren mußten auch die GaCl_3 -Spaltung von Germaniumorganen ermöglichen. Tatsächlich ergaben Tetramethylgerman und GaCl_3 schon bei Raumtemperatur nahezu quantitativ die erwarteten Produkte:



Mit dieser Reaktion kann sehr einfach und rasch reines Trimethylchlorgerman dargestellt werden.

Eigenschaften der Organogalliumdihalogenide

Die von uns teilweise erstmals dargestellten Organogalliumdihalogenide sind ausnahmslos farblose, kristalline und stark feuchtigkeitsempfindliche Festkörper, die sich leicht in trockenen Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Benzol und Tetrahydrofuran sowie Tetrachlorkohlenstoff lösen. Aus Cyclohexan können sie umkristallisiert werden. Die Verbindungen sind gegen trockene Luft und Licht stabil, von Wasser werden sie augenblicklich zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen hydrolysiert.

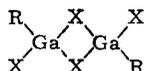
¹⁶) S. C. Wallwork und I. J. Worrall, J. Chem. Soc. [London] 1965, 1816.

¹⁷) P. A. Akishin, V. A. Naumov und V. M. Tatevskii, Kristallografiya 4, 194 (1959), C. A. 54, 31 und 13 803 (1960).

¹⁸) E. L. Amma, Zitiert bei F. G. A. Stone und W. A. G. Graham: Inorganic Polymers, Academic Press, New York 1962; Dissertat. Abstr. 18, 1992 (1958).

Vor allem die Phenylverbindungen erwiesen sich als außerordentlich empfindlich. Bei ihnen trat z. B. bei NMR-Messungen schon nach kurzzeitigem Öffnen des Meßrohres zusätzlich zu dem Phenylmultiplett sofort das Benzolsingulett auf. Die Methyl- und Äthylhomologen sind noch ohne Zersetzung flüchtig und lassen sich gut destillieren bzw. sublimieren (Tab. 4)*).

Kryoskopische und osmometrische *Molekulargewichtsbestimmungen* an benzolischen Lösungen der Organogalliumdihalogenide ergaben jeweils *doppelte* Molgewichte (Tab. 4). Die Verbindungen sind demnach wie die Galliumtrihalogenide^{16,17)} und Diorganogalliumhalogenide^{19,20)}, aber unähnlich den Galliumtriorganylanen¹⁹⁻²¹⁾, *dimer* aufgebaut:



Diese Formulierung erlaubt das Auftreten von Isomeren. Spektroskopische Untersuchungen sollten darüber Auskunft geben.

¹H-NMR-Spektren der Organogalliumdihalogenide

CH₃GaCl₂ und CH₃GaBr₂ zeigen in CCl₄-Lösungen bei 30 ± 3° jeweils *ein* Protonensignal im NMR-Spektrum, dessen chemische Verschiebung (Tab. 1) für die Bromverbindung nach niedrigeren Feldstärken gerückt ist. Diese Halogenabhängigkeit ist auch für andere Organometallhalogenide bekannt²²⁻²⁴⁾ und läßt sich auch an den Methylengruppen der entsprechenden Äthylverbindungen C₂H₅GaCl₂ und C₂H₅GaBr₂ beobachten. Die Methylensignale sind Bestandteil eines stark kontrahierten A₃B₂-Multipletts, wie es häufig bei Äthyl-metall-Verbindungen aufgefunden wird²²⁻²⁴⁾. Unsere Zuordnungen nach Tab. 1 wurden durch Computerberechnungen gestützt (Corio²⁵⁾).

Wie im Falle der Methylverbindungen wird auch bei den Äthylderivaten nur *ein* Multiplett gefunden. Dieser Befund ist für die Frage nach Isomerieerscheinungen von Bedeutung. Die beiden *cis*- und *trans*-Formen



*) *Anmerkung*: Nach Abschluß unserer Untersuchungen^{2b)} erschien eine Arbeit von P. G. Perkins und M. E. Twentyman (J. chem. Soc. [London] 1965, 1038), in der u. a. auch Phenylgalliumdichlorid und -dibromid beschrieben werden. Die dort nach anderen Methoden dargestellten Verbindungen stimmen in den Eigenschaften mit den hier beschriebenen befriedigend überein.

19) G. E. Coates und R. N. Mukherjee, J. chem. Soc. [London] 1964, 1295. Vgl. auch G. E. Coates, Organometallic Compounds, Methuen, London 1960.

20) J. R. Hall, L. A. Woodward und E. A. V. Ebsworth, Spectrochim. Acta [London] 20, 1249 (1964).

21) N. Muller und A. L. Otermat, Inorg. Chem. 4, 296 (1965).

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

23) H. Schmidbaur und F. Schindler, J. organometall. Chem. 2, 466 (1964).

24) H. Schmidbaur und I. Ruidisch, Inorg. Chem. 3, 599 (1964) und dort zitierte Literatur.

25) C. Corio, Chem. Reviews 60, 363 (1960).

würden (bei starrer Ligandenanordnung) zwei verschiedene Aliphatensignale erwarten lassen. Das Auftreten von nur einem Signal bei Raumtemperatur spricht für das Vorliegen eines einzigen Isomeren (vermutlich der *trans*-Form) oder aber für einen raschen Platzwechsel der Liganden R und X im Zuge rascher intra- oder intermolekularer Umlagerungen. Die scharfen Signale bei den bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren machen letztere Annahme nicht wahrscheinlich, schließen sie aber auch nicht aus.

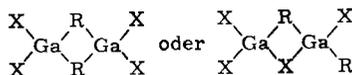
Die chemischen Verschiebungen der Aromatenmultipletts der Phenylgalliumdihalogenide lagen, grob gesehen, im erwarteten Feldstärkenbereich (Tab. 1). Der von uns kürzlich²⁶⁾ gemessene Wert für $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$ wird in der Tabelle zum Vergleich mit angeführt.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Organogalliumdihalogenide (Varian A 60, CCl_4 -Lösungen bei $30 \pm 3^\circ$, TMS als interner Standard. Alle Werte in Hz bei 60 MHz, negative Werte geben die Lage des Signals bei niedrigeren Feldstärken, bez. auf d. Standard, an. Fehlergrenzen $\pm 1-2$ Hz)

Formel	$\delta \text{ CH}_3$	$\delta \text{ CH}_2$	$\Delta\delta$	$J(\text{HCCH})$
$(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$	-16.0	—	—	—
CH_3GaCl_2	-48.2	—	—	—
CH_3GaBr_2	-61.5	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{GaCl}_2$	-79	-83	4.0	~ 8.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{GaBr}_2$	-76	-90.3	14.3	~ 8.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{GaCl}_2$	($\delta \text{ C}_6\text{H}_5 = \sim -450$)			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{GaBr}_2$	($\delta \text{ C}_6\text{H}_5 = \sim -455$)			

Infrarotspektren der Organogalliumdihalogenide

CH_3GaCl_2 und CH_3GaBr_2 ergeben verhältnismäßig bandenarme IR-Spektren, deren Linien sich durch Vergleiche im kurzwelligen Bereich größtenteils gut zuordnen lassen. Nur eine Deutung der Banden im längstwelligen Bereich, wo lediglich noch die Metall-Halogen-Schwingungen auftreten, stößt erwartungsgemäß auf Schwierigkeiten, da die unklaren Bandenkonturen in diesem Gebiet sicher nur einen Teil der benötigten Schwingungen wiedergeben. Darüber hinaus konnte eine teilweise Reaktion der Substanzen mit den Alkali-halogenidplatten des Gerätes nicht sicher ausgeschlossen werden. Eine solche Reaktion, die sicher unter Bildung von komplexen Alkaliorganogalliumhalogeniden, z. B. $\text{Na}[\text{CH}_3\text{GaCl}_3]$, verläuft, mußte speziell diesen Teil der Spektren unsicher erscheinen lassen. Der beobachtete intensive und breite Bandenzug bei $380-315/\text{cm}$ für CH_3GaCl_2 und bei $305-285/\text{cm}$ für CH_3GaBr_2 ist jedoch charakteristisch für $\text{Ga}-\text{Cl}$ - und $\text{Ga}-\text{Br}$ -Struktureinheiten¹⁶⁾. Die $\text{Ga}-\text{C}$ -Valenzschwingungen lassen sich eindeutig festlegen und zeigen die entsprechenden Verschiebungen in Abhängigkeit von der Halogensubstitution. Es ergaben sich *keine* Anhaltspunkte für das Vorhandensein brückenständiger Alkylgruppen im Sinne von:



²⁶⁾ H. Schmidbaur und B. Armer, *Angew. Chem.* **78**, 305 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 313 (1966).

Tab. 2. IR-Spektren von Methyl- und Äthylgalliumdichlorid bzw. -dibromid
 (Nujol-Emulsionen, Werte in cm^{-1})

$(\text{CH}_3\text{GaCl}_2)_2$	$(\text{CH}_3\text{GaBr}_2)_2$	Zuordnung	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{GaCl}_2)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{GaBr}_2)_2$	Zuordnung
2881 m	2898 m	νCH_3	2959 sst	2959 sst	νCH_3
2870 Sch	2857 Sch		2915 Sch	2924 sst	
2304 s	2314 s		2874 st	2778 Sch	
1397 st	1462 st	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$	2169 ss	2169 ss	
	1381 st		1462 st	1456 st	δCH_3
1263 m	1211 m	$\delta_s \text{CH}_3$	1418 m	1410 st	
1210 m			1383 m	1377 st	
837 Sch	825 Sch	ρCH_3	1269 s	1264 m	
813 Sch	804 Sch		1239 Sch	1239 Sch	
751 sst	754 sst		1224 Sch	1234 s	
	720 Sch		1205 m	1195 st	$\nu \text{C}-\text{C}$
	694 Sch		1012 sst	1098 m	
593 sst	582 st	$\nu \text{Ga}-\text{C}$	996 m	1006 st	ρCH_3
380—315 sst	305—285 sst	$\nu \text{Ga}-\text{X}$	952 m	956 m	
				943 st	
			812 ss	842 m	
				806 m	
			752 s	787 Sch	
				717 Sch	
			669 sst	669 sst	ρCH_2
				659 st	

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 und dem *Germaniumforschungsinstitut* für die Überlassung von Germaniumverbindungen.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines und Ausgangsmaterialien: Alle Versuche wurden unter größtmöglichem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Geräte wurden in üblicher Weise vorgetrocknet. Die Galliumhalogenide wurden nach bekannten Verfahren aus Galliummetall und Halogen synthetisiert. Die Organosiliciumverbindungen sind teilweise direkt im Handel erhältlich oder aus solchen leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien ohne Schwierigkeiten darstellbar.

Tetramethylgermanium wurde uns freundlicherweise vom Germaniumforschungsinstitut, Leitung Prof. Dr. G. M. van der Kerk, zur Verfügung gestellt.

Darstellung der Organogalliumdihalogenide (Tab. 3): In einen — leer gewogenen — Stickstoffkolben wurde eine ausreichende Menge des *Galliumhalogenids* als Schmelze eingebracht. Dies geschah entweder im Stickstoffstrom aus Vorratsampullen oder aus Vorratsschliffkolben, die mit einem Übergangsstück an den Reaktionskolben angeschlossen und mit ersterem zusammen im Trockenschrank geschlossen erhitzt wurden. Dabei schmolzen die niedrighschmelzenden Halogenide vollständig in das tiefer liegende Reaktionsgefäß. Die stöchiometrische Menge der *Organosiliciumkomponente* wurde im Stickstoffstrom zum Galliumhalogenid pipettiert. Anschließend erwärmte man in Schutzgasatmosphäre unter Rückfluß auf die gewünschte Temperatur. Nach Beendigung der Reaktion wurden i. Öl-

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten bei der Umsetzung von Galliumhalogeniden mit Organosilicium- und Organogermanium-Verbindungen

Galliumhalogenid g	Galliumhalogenid (mMol)	Siloxan/Silan g	Siloxan/Silan (mMol)	Reaktions- -Zeit (Min.)	Reaktions- -Temp.	Hauptprodukt g	Hauptprodukt % Ausb.
GaCl ₃		[(CH ₃) ₂ SiO] ₄				CH ₃ GaCl ₂	
9.1	(51.6)	10.5	(35.4)	300	100°	6.8	85
GaCl ₃		(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃				CH ₃ GaCl ₂	
6.6	(37.5)	6.2	(37.5)	120	100°	4.3	74
GaCl ₃		(CH ₃) ₄ Si				CH ₃ GaCl ₂	
9.4	(53.4)	6.5	(73.7)	10	70–90°	7.6	91
GaCl ₃		(C ₂ H ₅) ₄ Si				C ₂ H ₅ GaCl ₂	
3.5	(19.8)	2.9	(20.2)	10	70–90°	3.0	94
GaCl ₃		(CH ₃) ₃ SiCH ₂ Cl				CH ₃ GaCl ₂	
2.75	(15.6)	2.0	(16.3)	10	70–90°	2.1	87
GaCl ₃		(CH ₃) ₃ SiC ₂ H ₅				CH ₃ GaCl ₂	
3.6	(20.4)	2.1	(20.4)	10	70–90°	2.3	72
GaCl ₃		(CH ₃) ₃ SiC ₆ H ₅				C ₆ H ₅ GaCl ₂	
5.0	(28.4)	4.3	(28.5)	10	70–90°	3.4	64
GaCl ₃		(CH ₃) ₃ SiCH=CH ₂				(H ₂ C=CHGaCl ₂) nicht rein isolierbar	
4.0	(22.7)	2.3	(22.9)	10	70–90°		
GaBr ₃		(CH ₃) ₄ Si				CH ₃ GaBr ₂	
4.1	(13.5)	6.5	(73.7)	10	70–90°	2.8	87
GaBr ₃		(C ₂ H ₅) ₄ Si				C ₂ H ₅ GaBr ₂	
10	(32.4)	4.9	(31.5)	10	70–90°	7.1	84
GaBr ₃		(CH ₃) ₃ SiC ₂ H ₅				CH ₃ GaBr ₂ und C ₂ H ₅ GaBr ₂	
7.1	(22.9)	2.4	(23.3)	10	70°		
GaBr ₃		(CH ₃) ₃ SiC ₆ H ₅				G ₆ H ₅ GaBr ₂ hohe Verluste bei der Aufarbeitung	
10.0	(32.4)	4.9	(32.4)	10	70°		
GaCl ₃		(CH ₃) ₄ Ge				CH ₃ GaCl ₂	
6.4	(36.4)	4.9	(37.0)	10	20°	5.2	92
GaI ₃		(CH ₃) ₄ Si					
11.5	(25.4)	6.5	(73.7)	14 Stdn.	180°	Keine Reaktion	

Tab. 4. Eigenschaften und Analysen der erhaltenen Organogalliumdihalogenide (Ga-Bestimmung nach Totalhydrolyse komplexometrisch, Halogen nach Volhard)

Verbindung	Schmp. Sdp./Torr	Ber. Gef.	Mol.-Gew. a) kryos- kop.	osmo- metr.	Analyse	
					Ga	Halogen
(CH ₃ GaCl ₂) ₂	75–76° 70°/1 ^b)	323	311.3	314	44.79 45.04, 44.36, 44.36, 45.21	45.56 45.27, 45.77, 45.90, 45.63
(CH ₃ GaBr ₂) ₂	72–74° 100°/1 ^b)	505	489.2	—	28.50 27.78, 28.05	65.35 64.87, 65.25
(C ₂ H ₅ GaCl ₂) ₂	44° 64°/1	346	339.4	345	41.08 40.37, 40.57	41.78 41.69, 41.65
(C ₂ H ₅ GaBr ₂) ₂	49–51° 93°/1	—	527.5	516	26.42 26.02	60.60 59.88
(C ₆ H ₅ GaCl ₂) ₂	119–120° —	452	435.4	—	32.03 31.08	32.57 32.82
(C ₆ H ₅ GaBr ₂) ₂	128–129° —	—	613.3	—	22.70 22.28	52.11 51.82

a) In Benzol. b) Sublimiert.

pumpenvak. bei Raumtemperatur die flüchtigen Anteile abgezogen, in einer Kühlfalle ausgefroren und ihre Menge bestimmt. Spektroskopische Methoden dienen zur Identifizierung. Der Rückstand wurde aus dem Kolben beim gleichen Vak. abdestilliert bzw. absublimiert. Die Phenylverbindungen kristallisierte man aus Cyclohexan um.

Bei gasförmigen Komponenten trat an die Stelle des Reaktionskolbens ein Einschlußrohr, das im elektrischen Ofen auf die jeweilige Temperatur aufgeheizt werden konnte.

Die erhaltenen Verbindungen zeigen Tab. 3 und 4.

Nebenprodukte: Zur Identifizierung der *Organohalogenisilane* diente fast ausnahmslos die NMR-Spektroskopie, zuweilen unterstützt durch IR-Aufnahmen. Die Werte der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Trimethyl- und Triäthylhalogenisilane sowie für Dimethyl-chlormethyl-chlorsilan sind aus früheren Arbeiten bekannt^{22-24,27}. Die Daten von $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiBr}$ wurden neu bestimmt und an Vergleichsproben bestätigt. Die quantitative Zusammensetzung von Gemischen wurde durch Auswertung der Integratordaten des NMR-Spektrometers ermittelt. In einigen Fällen, nämlich bei partieller Überlagerung der Signale mehrerer Komponenten, kann nicht mit einer Genauigkeit von mehr als $\pm 10\%$ gerechnet werden. Zur Identifizierung der als Nebenprodukte gebildeten *Polysiloxane* diente neben der IR- und NMR-Spektroskopie eine quantitative Bestimmung des Halogengehalts, der wegen verschiedener Beimengungen naturgemäß nicht übergroßes Gewicht zukommen konnte. Eine weitere Reinigung war hier, wie erwähnt, nicht möglich.

NMR von:	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiBr}$
$\delta (\text{CH}_3)_2\text{Si}$	-23.2	-31.5
$\delta (\text{CH}_3)\text{CH}_2$	-61.4	-62.0
$\delta (\text{CH}_2)\text{Si}$	-48.2	-54.1
$\Delta\delta$	13.2	7.9
$J(\text{HCCH})$	~ 8.0	~ 8.0

Analysen von rohem $(\text{CH}_3\text{SiClO})_x$, das qualitativ als noch organogalliumhalogenidhaltig erkannt wurde: ber. Cl 37.55, gef. Cl 39.2, 41.3, 38.12 (nach Volhard).

Trimethylsiloxy-galliumdichlorid (1) wurde aus 3.0 g (17.0 mMol) GaCl_3 und 1.65 g (17.2 mMol) $\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$ in 25 ccm Diäthyläther dargestellt. Nach Filtration vom LiCl lieferte die Sublimation bei $60-80^\circ/1\text{Torr}$ 2.1 g 1 (54%).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (459.6) Ber. Cl 30.86 Ga 30.34
Gef. Cl 30.12 Ga 29.71 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 448

²⁷) H. Schmidbauer, Chem. Ber. 97, 270, 3381 (1964).