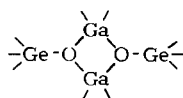


*Brunhilde Armer und Hubert Schmidbaur*Isostere metallorganische Verbindungen, IX<sup>1)</sup>**Organogallogermoxane<sup>2,3)</sup>**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 12. November 1966)

Durch Umsetzung von Diorganogalliumchloriden mit Lithium-triorganogermanolaten und von Triorganogalliumverbindungen mit Triorganogermanolen wurden vier Organogallogermoxane der allgemeinen Formel  $[R_2Ga-O-GeR'_3]_2$  erhalten (R u.  $R' = CH_3$  oder  $C_6H_5$ ) (2, 4–6). Diese Verbindungen stellen wie die isoelektronischen Organoalumosiloxane  $[R_2Al-O-SiR'_3]_2$  Koordinationsdimere mit planarem anorganischem Grundgerüst dar.



Für Vergleichszwecke wurden auch Pentamethylalumogermoxan (1) und Pentamethylindogermoxan (3) synthetisiert. — Physikalische und chemische Eigenschaften sowie NMR- und IR-Spektren der Verbindungen werden beschrieben und hinsichtlich der Struktur- und Bindungsverhältnisse vergleichend diskutiert. Dimethylindiumchlorid wurde erstmals dargestellt.

Die Alumosiloxan-Gruppierung mit der charakteristischen Formeleinheit  $Si-O-Al$  ist eines der wichtigsten Strukturprinzipien der unbelebten Natur. In den letzten Jahren wurden sowohl die auf dieser Basis aufgebauten Alumosilicate wie auch die aluminiumsubstituierten Silicone häufig untersucht.

Demgegenüber ist über Verbindungen mit Gallogermoxan-Gruppierungen der allgemeinen Formeleinheit  $Ge-O-Ga$  wenig bekannt. Gerade diese Metalloxan-Struktureinheit steht aber in enger isoelektronischer Beziehung zur Alumosiloxan-Gruppierung und sollte daher in vieler Hinsicht besonders interessante Parallelen aufweisen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Heterosiloxane haben wir vor einigen Jahren über niedermolekulare Verbindungen mit definierten  $Si-O-Al$ -Gruppierungen berichtet<sup>4)</sup>. In der Folge wurden isoelektronische Gallo-, Indo- und Thallosil-

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: *H. Schmidbaur* und *G. Jonas*, Chem. Ber. 100, 1120 (1967).

<sup>2)</sup> Vorläuf. Mitteil.: *H. Schmidbaur* und *B. Armer*, Angew. Chem. 78, 305 (1966); Angew. chem. internat. Edit. 5, 313 (1966).

<sup>3)</sup> Diplomarb. *B. Armer*, Univ. Würzburg 1966.

<sup>4)</sup> *H. Schmidbaur*, Angew. Chem. 77, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 201 (1965), dort weitere Literaturangaben.

oxane mit den Einheiten Si—O—Ga, Si—O—In und Si—O—Tl untersucht<sup>5-7</sup>). Diese Studien wurden jetzt auf die Verbindungsklassen der Alumogermoxane, Gallogermoxane und Indogermoxane mit Ge—O—Al-, Ge—O—Ga- und Ge—O—In-Bindungen ausgedehnt.

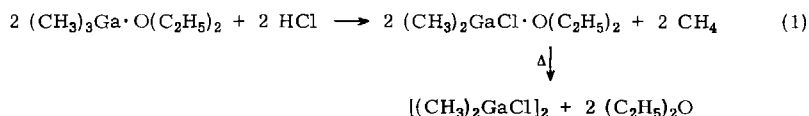
### Dimethylgalliumchlorid und Dimethylindiumchlorid

Zur Synthese von Gallogermoxanen und ihren Aluminium- und Indiumanalogen konnten die für die entsprechenden Siloxanverbindungen ausgearbeiteten Verfahren übernommen werden. Einige der benötigten Reaktionskomponenten waren aber bisher nur schwer zugänglich oder unbekannt.

#### 1. Darstellung

Für *Dimethylgalliumchlorid* werden in der Literatur drei Darstellungsverfahren erwähnt. Eines bedient sich der Komproportionierung von Galliumtrichlorid mit Trimethylgallium ohne Lösungsmittel<sup>8</sup>), das zweite benützt zur gleichen Komproportionierung die Ätherate<sup>9</sup>) und das dritte beruht auf der partiellen Methylierung von GaCl<sub>3</sub> mittels Methylolithium<sup>9</sup>). Ätherfreies (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GaCl scheint nur auf dem ersten Weg gut zugänglich zu sein, jedoch ist der Umgang mit reinem Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wegen dessen unangenehmer Eigenschaften wenig attraktiv.

Wir haben daher die Umsetzung von leicht handhabbarem Trimethylgalliumätherat mit ätherischem Chlorwasserstoff gewählt. Nach (1) wird hierbei neben



Methan zunächst das entsprechende Ätherat gebildet. Dieses wird nach unseren Erfahrungen bei der nachfolgenden Destillation (Sdp.<sub>730</sub> 164—165°) quantitativ in die Komponenten gespalten. Nach früheren Angaben<sup>8,9</sup>) soll Dimethylgalliumchloridätherat dagegen bei 160°/0.1 Torr unzersetzt destillierbar sein. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GaCl verhält sich unter den Bedingungen der Destillation demnach anders als (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlCl, dessen Ätherat thermisch *nicht* in die Komponenten spaltbar ist. — Ein Versuch zur Darstellung von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GaCl durch Chlorieren von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ga·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit Hilfe von Trimethylchlorosilan führte nicht zum Erfolg.

*Dimethylindiumchlorid* wurde von uns nach dem gleichen Verfahren (Gl. (1) mit In anstelle von Ga) erstmals dargestellt. Die aus der Reaktionslösung ausfallenden farblosen Kristalle waren schon nach kurzem Trocknen i. Vak. ätherfrei.

*Dimethylaluminiumchlorid* kann leicht aus käuflichem Methylaluminiumsesquichlorid erhalten werden.

<sup>5</sup>) H. Schmidbaur und F. Schindler, Chem. Ber. **99**, 2178 (1966).

<sup>6</sup>) H. Schmidbaur, Angew. Chem. **77**, 169 (1965); Angew. chem. internat. Edit. **4**, 152 (1965).

<sup>7</sup>) H. Schmidbaur und F. Schindler, Angew. Chem. **77**, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 876 (1965).

<sup>8</sup>) G. E. Coates, Organometallic Compounds, 2. Aufl., S. 151, Methuen London 1960.

<sup>9</sup>) G. E. Coates und J. Graham, J. chem. Soc. [London] **1963**, 236.

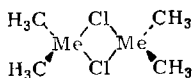
## 2. Eigenschaften

$(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$  bildet farblose, stark hygroskopische Kristalle, die in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther ausgezeichnet löslich sind. Mit Wasser wird in stürmischer Reaktion Methan entwickelt. Demgegenüber sind die Kristalle von  $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$  kaum noch feuchtigkeitsempfindlich. Die Verbindung löst sich im Gegenteil in kaltem Wasser ohne Methanentwicklung auf. In unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. ist sie nur sehr wenig löslich. Ihr Schmelzpunkt ( $222-225^\circ$ ) liegt um etwa  $180^\circ$  über dem von  $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$  ( $45.3-45.6^\circ$ )<sup>8)</sup>.  $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$  ist aber schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen flüchtig und sublimiert unzersetzt bei  $100-110^\circ/1$  Torr.  $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$  ist nach Literaturangaben in Lösung dimer aufgebaut<sup>8)</sup>. Für  $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$  haben wir noch kein passendes Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen gefunden.

Ein uns in diesen Tagen zugegangenes Vortragsreferat deutet an, daß auch Clark et al.<sup>10)</sup> inzwischen Dimethylindiumchlorid dargestellt und untersucht haben. Der kurzen Inhaltsangabe waren noch keine Details zu entnehmen, die mit unseren Angaben verglichen werden könnten. Die Autoren erwähnen aber, daß  $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$  nach Molekulargewichtsbestimmungen in einem nicht genannten Lösungsmittel dimer aufgebaut ist.

Im *NMR-Spektrum* zeigen Lösungen von  $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$  in  $\text{CCl}_4$  nur ein Protonensignal bei  $-16$  Hz gegen TMS als innerem Standard. Dieser Wert erscheint gegenüber dem von  $\text{CH}_3\text{GaCl}_2$  erwartungsgemäß nach höheren Feldstärken verschoben. Das Spektrum von  $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$  wurde an Lösungen in Dimethylsulfoxid und in Wasser aufgenommen (in  $\text{CCl}_4$  war die Löslichkeit zu gering). Auch hier war nur ein Singulett zu beobachten. (DMSO:  $+16$  Hz gegen TMS intern.  $\text{H}_2\text{O}$ :  $+1.5$  Hz gegen TMS extern. 60 MHz,  $30^\circ$ ).

Diese Spektren lassen für beide Verbindungen in Lösung eine symmetrische Struktur (Me = Ga, In) vermuten, wie sie für  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  bereits mehrfach nachgewiesen wurde<sup>11,12)</sup>. (In DMSO oder  $\text{H}_2\text{O}$  können Solvatkomplexe auftreten.)



Die *IR-Spektren* von  $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$  (Nujol) sind recht bandenarm; ihre Linien lassen sich im Bereich von  $1400-400/\text{cm}$  gut zuordnen (Tab. 1). Oberhalb  $1400/\text{cm}$  finden sich nur noch die Valenzschwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen.

Von besonderem Interesse ist das Auftreten von je zwei Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen ( $\nu_{\text{as}}\text{MeC}_2$  und  $\nu_{\text{s}}\text{MeC}_2$ ). Aus diesem Befund ist auf das Vorliegen einer *nicht* linearen C—Me—C-Gruppierung zu schließen ( $\text{C}_{2v}$ ). Die  $(\text{CH}_3)_2\text{In}$ -Struktureinheit in  $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$  zeigt damit *nicht* die lineare Konstitution des Dimethylthalliumions in den entsprechenden Halogeniden  $(\text{CH}_3)_2\text{TlX}$ <sup>13,14)</sup>, sondern ist darin den

<sup>10)</sup> H. C. Clark und A. L. Pickard, Abstracts of Papers, Meeting of the Amer. chem. Soc., New York, Sept. 1966.

<sup>11)</sup> L. O. Brockway und N. R. Davidson, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3287 (1941).

<sup>12)</sup> l. c. <sup>8)</sup>, S. 154.

<sup>13)</sup> W. Beck und E. Schuierer, J. organometal. Chem. **3**, 55 (1965).

<sup>14)</sup> H. M. Powell und D. M. Crowfoot, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **87**, 370 (1934); Nature **130**, 132 (1932).

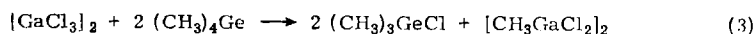
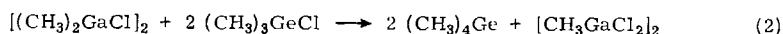
Tab. 1. IR-Banden von Dimethylgallium- und Dimethylindiumchlorid-

(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GaCl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> InCl	Zuordnung
	1176 s	δCH <sub>3</sub>
1204 st	1155 ss	
994 s		
745 sst	730 sst	ρCH <sub>3</sub>
705 Sch		
604 m	560 m	νMeC <sub>2</sub>
545 m	481 m	νMeC <sub>2</sub>

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga- und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al-Skeletten in (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GaCl und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlCl vergleichbar. Da (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>InCl in Nujol nicht löslich ist, gilt diese Angabe für den festen Zustand der Verbindung, für den die Molekülgröße noch nicht bekannt ist. Die physikalischen Eigenschaften lassen vermuten, daß (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>InCl im Kristall zu größeren Aggregaten als Dimeren assoziiert ist.

### 3. Reaktionen

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GaCl zeigt gegenüber Trimethylchlorgerman alkylierende Eigenschaften und führt dieses schon bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion in Tetramethylgerman über:



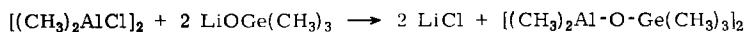
Diese Beobachtung (Gl. (2)) ergänzt unsere früheren Befunde<sup>15)</sup>, wonach Galliumtrichlorid Tetramethylgerman umgekehrt in Trimethylchlorgerman zurückverwandelt (Gl. (3)). Die beiden Gleichungen zeigen die „Mittelstellung“ des Methylgalliumdichlorids, das weder zur Chlorierung noch zur Methylierung von Trimethylchlorgerman und Tetramethylgerman befähigt ist. In dieser Abstufung der Reaktivität von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ge und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>GeCl einerseits sowie von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GaCl und CH<sub>3</sub>GaCl<sub>2</sub> andererseits äußert sich die gegenüber der des Germaniums stark verringerte Elektro-negativität des Galliums. (Indiumtrichlorid und Dimethylindiumchlorid zeigen diese Reaktionen nicht.)

## Alumo-, Gallo- und Indogermoxane

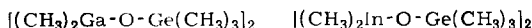
### 1. Darstellung

Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung der einfachsten Alumo-, Gallo- und Indogermoxane mit nur einer definierten Heterogermoxan-Bindung beruht auf der Umsetzung von Diorganometalhalogeniden mit Alkali-triorganogermanolaten. Dieser Reaktionstyp sei am Beispiel des Pentamethylalumogermoxans (**1**) formuliert:

<sup>15)</sup> H. Schmidbaur und W. Findeiss, Chem. Ber. **99**, 2187 (1966).



1



2

3

Analog lassen sich aus  $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$  Pentamethylgallogermoxan (2) und Pentamethylindogermoxan (3) erhalten.

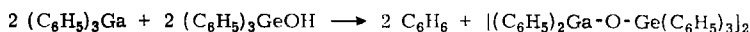
Alle drei Verbindungen sind durch Sublimation bzw. Destillation gut zu reinigen und können in hohen Ausbeuten isoliert werden. Nach dem gleichen Syntheseprozess konnten auch zwei weitere Glieder der Gallogermoxanreihe dargestellt werden. Aus Dimethylgalliumchlorid und Lithium-triphenylgermanolat entsteht die Verbindung 4, aus Diphenylgalliumchlorid und Lithium-trimethylgermanolat 5.

Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von Heterogermoxanen bedient sich der Umsetzung von Triorganogalliumverbindungen mit Triorganogermanolen. Diese Möglichkeit haben wir zur Synthese des vollständig durch Phenylreste abgesättigten Gallogermoxans 6 benützt.



4

5



6

Das Gallogermoxan 4 läßt sich auch nach diesem Verfahren, nämlich ausgehend von Trimethylgallium-ätherat und Triphenylgermanol, in guten Ausbeuten erhalten. Hierbei wird als Nebenprodukt Methan entwickelt.

## 2. Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Heterogermoxane 1–6 weisen sehr große Ähnlichkeit mit denen der entsprechenden isoelektronischen Heterosiloxane auf. Die Schmelz- und Siedepunkte der Verbindungen sind in Tab. 2 zum Vergleich gegenübergestellt.

Tab. 2. Physikalische Konstanten der Verbindungen 1–6 und ihrer Siloxan-Analogen

		Schmp. Sdp./Torr		Schmp. Sdp./Torr
1	$[(\text{CH}_3)_2\text{Al-O-Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$	64–66° 50–55°/1 *)	$[(\text{CH}_3)_2\text{Al-O-Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	45.5° 35°/1 *)
2	$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga-O-Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$	42–44° 84–85°/1	$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga-O-Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	16.5° 34–35°/3
3	$[(\text{CH}_3)_2\text{In-O-Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$	14–16° 98–100°/1	$[(\text{CH}_3)_2\text{In-O-Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	16° 57–58°/3
4	$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga-O-Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	177–179°	$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga-O-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	177–182°
5	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ga-O-Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$	186–188°	—	—
6	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ga-O-Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	291–293°	—	—

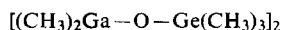
\*) Sublimiert.

1–3 sind tiefschmelzende, farblose Verbindungen, die verhältnismäßig leicht flüchtig sind und sich in protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln sehr gut lösen. 4–6 zeigen höhere Schmelzpunkte und geringere Löslichkeit. Die aliphatisch substituierten Glieder der Reihe (1–3) sind recht empfindlich gegen Feuchtigkeit und werden rasch hydrolytisch zerlegt. 1 ist an der Luft in feiner Verteilung selbstentzündlich. 4–6 dagegen verwittern an der Luft nur noch sehr langsam und unvollständig.

### 3. Molekülstruktur

Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen sind die Heterogermoxane 1–5 in benzolischen Lösungen *dimer*. Dieser oligomere Aufbau kann nicht überraschen, da auch alle bisher untersuchten *Heterosiloxane* als Koordinationsdimere auftreten<sup>4–7</sup>). Dies gilt überdies auch für die isosteren Organometallphosphinimine<sup>16–18</sup>).

Für die genannten Verbindungstypen sind Molekülstrukturen mit viergliedrigen Ringsystemen zweifelsfrei nachgewiesen<sup>4</sup>). Es lag daher nahe, auch für die Heterogermoxane ein solches Strukturprinzip anzunehmen<sup>2</sup>). Die weiter unten diskutierten spektroskopischen Daten bestätigen diese Annahme ebenso wie die an Kristallen von 2 von *Wheatley* durchgeführte röntgenographische Untersuchung<sup>19</sup>). 2 zeigte dabei für seine monokline Elementarzelle die nachstehenden Dimensionen und die Raumgruppe  $P 2_1/n$ . Diese Werte sind ausnahmslos in ausgezeichneter Übereinstimmung mit denen des isoelektronischen Pentamethylalumosiloxans:



2

monoklin

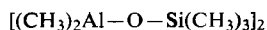
Raumgruppe  $P 2_1/n$

$a = 7.010 \text{ \AA}$

$b = 13.229 \text{ \AA}$

$c \cdot \sin \beta = 10.697 \text{ \AA}$

$Z = 2$



monoklin

Raumgruppe  $P 2_1/n$

$a = 7.008 \text{ \AA}$

$b = 13.220 \text{ \AA}$

$c \cdot \sin \beta = 10.655 \text{ \AA}$

$Z = 2$

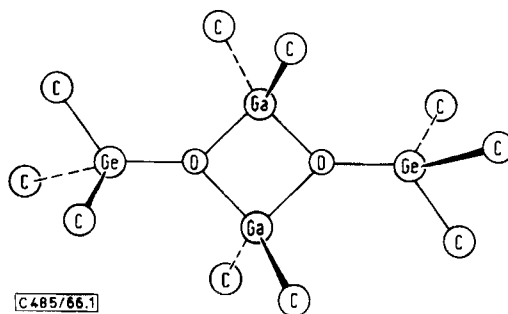
Daraus kann mit Sicherheit gefolgert werden, daß Pentamethylgallogermoxan und Pentamethylalumosiloxan isostrukturell sind. Der Verbindung 2 (und vermutlich auch ihre Homologen 4–6) kommt damit eine Vierringstruktur mit planarem anorganischem Grundgerüst zu:

<sup>16</sup>) H. Schmidbaur, G. Kuhr und U. Krüger, *Angew. Chem.* **77**, 866 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 877 (1965).

<sup>17</sup>) H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **100**, 1000 (1967).

<sup>18</sup>) H. Schmidbaur und G. Jonas, unveröffentlicht.

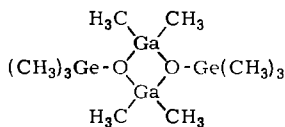
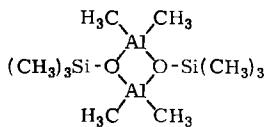
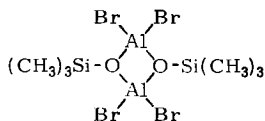
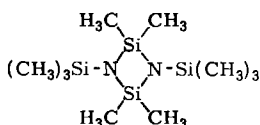
<sup>19</sup>) P. J. Wheatley, Zürich, unveröffentlicht. Wir danken Herrn Dr. Wheatley für die Erlaubnis zur Verwendung dieser Daten.



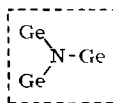
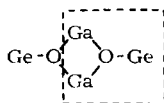
C 485/66.1

Struktur von Pentamethylgallogermoxan (2)

Eine solche Vierringstruktur ist damit nun für folgende vier Verbindungen nachgewiesen<sup>4, 19-21</sup>:



Es ist bemerkenswert, daß auch die drei Nachbaratome Ga Ge Ga um jedes Sauerstoffatom eine ebene Anordnung bevorzugen, obwohl für diese Elemente eine geringe Tendenz zur Wechselwirkung mit dem letzten freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms besteht<sup>22,23</sup>. Es scheint daher, daß die planare Anordnung auch beim Alumosiloxan weniger eine Konsequenz der (p→d)π-Bindungsanteile der Metall-Sauerstoff-Valenzen, als vielmehr das Resultat sterischer und elektrostatischer Wechselwirkungen ist. Vergleichsweise wird nämlich beim Übergang vom (planar gebauten) Tris-trimethylsilyl-amin zum (pyramidal gebauten) Tris-trimethylgermanyl-amin die ebene Anordnung der Metallatome um das Stickstoffatom nicht beibehalten<sup>24,25</sup>. Offenbar ist bei diesen isoelektronischen Gruppierungen die elektrostatische Beeinflussung von geringerer Bedeutung, da die zugrunde liegenden Metall-Stickstoff-Bindungen geringere Polarität aufweisen als die Metall-Sauerstoff-Bindungen der Vierringsysteme:



20) P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] 1962, 1721 und 1963, 2562.

21) M. Bonamico, G. Dessy und C. Ercolani, Chem. Commun. 1966, 24.

22) E. A. V. Ebsworth, Chem. Commun. 1966, 530.

23) E. W. Randall und J. J. Zuckermann, Chem. Commun. 1966, 732.

24) J. Goubeau und J. Jimenez-Barbera, Z. anorg. allg. Chem. 303, 217 (1960).

25) I. Ruidisch und M. Schmidt, Angew. Chem. 76, 229 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 231 (1964), sowie I. Schumann und H. Schumann, persönl. Mitteilung.

Auch für das Alumogermoxan **1** und das Indogermoxan **3** ist ein entsprechender Molekülbau anzunehmen. Genaue Aussagen über die räumliche Lage der Atome lassen sich hier jedoch noch nicht machen.

#### 4. NMR-Spektren

Von den Verbindungen **1–5** wurden an Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff hochauflösende Kernresonanzspektren aufgenommen (Tab. 3). Zahl, Multiplizität und Flächenverhältnis der Signale der einzelnen Spektren waren in allen Fällen in Einklang mit der geforderten Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen.

Tab. 3. NMR-Daten der Heterogermoxane **1–5** und einiger Vergleichssubstanzen (alle Werte in Hz bei 60 MHz)

		$\delta R_{Ge, Si}$	$\delta R_{Me}$	$J(^1H-^{13}C)$	$J(^1H-^{13}C)_{Me}$
<b>1</b>	$[(CH_3)_2Al-O-Ge(CH_3)_3]_2$	-29.0	+56.2	126.5	111
<b>2</b>	$[(CH_3)_2Ga-O-Ge(CH_3)_3]_2$	-20.2	+25.0	126	120.5
<b>3</b>	$[(CH_3)_2In-O-Ge(CH_3)_3]_2$	-17.0	+14.8	125.5	127
<b>4</b>	$[(CH_3)_2Ga-O-Ge(C_6H_5)_3]_2$	$\sim -445$	+41.6	—	—
<b>5</b>	$[(C_6H_5)_2Ga-O-Ge(CH_3)_3]_2$	-7.9	-469 bis -433	—	—
	$[(CH_3)_2Al-O-Si(CH_3)_3]_2$	-12.0	+49.0	119.0	111.5
	$[(CH_3)_2Ga-O-Si(CH_3)_3]_2$	-5.0	+17.0	118.0	122
	$[(CH_3)_2In-O-Si(CH_3)_3]_2$	-0.8	+7.5	117.8	127
	$[(CH_3)_2Ga-O-Si(C_6H_5)_3]_2$	+34.4	$\sim -446$	—	—

An konzentrierten Lösungen der Substanzen wurden neben den großen Hauptsignalen auch die intensitätsschwachen Satelliten der  $^1H-^{13}C$ -Kopplung beobachtet und vermessen.

Wie bei den Heterosiloxanen des Aluminiums, Galliums und Indiums<sup>5)</sup> die Abschirmung der siliciumständigen Methylprotonen nimmt auch bei den analogen Heterogermoxanen die der germaniumständigen Methylprotonen bei der Substitution von Aluminium gegen Gallium oder Indium rasch zu. Diese positive Verschiebung der Methylgermaniumsignale kann einer Abnahme der Acceptorstärke der Metallatome im Sinne von  $Al > Ga > In$  zugeschrieben werden. Die dadurch abnehmende Beanspruchung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome durch die Metallatome scheint sich jedoch nicht so stark auf die Germanium-Sauerstoff-Bindung auszuwirken wie bei den analogen Heterosiloxanen. In den IR-Spektren erweist sich nämlich die Ge—O-Valenzschwingung als lagekonstant, wenn Gallium durch Indium substituiert wird, während bei den analogen Heterosiloxanen immerhin eine kürzerwellige Verschiebung von  $\nu_{as}(SiO)$  um 32/cm zu beobachten ist. Allerdings bewirkt die Substitution von Gallium gegen Indium in den Heterogermoxanen auch nur eine geringfügige Änderung der chemischen Verschiebung von 3 Hz, wogegen diese Differenz bei den analogen Heterosiloxanen mit 5 Hz fast das doppelte beträgt. Die



Konstanten der  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung am Germaniumatom kann man innerhalb der Fehlergrenze der Messungen als unverändert ansehen. Die mehrfache Beanspruchung der Sauerstoffatome durch verschiedene Metalle scheint sich demnach auf den Bindungszustand der Germaniumatome nur wenig auszuwirken.

Die Signalverschiebungen  $\delta(\text{CH}_3)\text{Me}$  der metallständigen Methylgruppen in Abhängigkeit von der Natur des Metallatoms entsprechen bei den Heterogermoxanen ebenso wie die  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})\text{Me}$ -Werte denen bei den Triorganometallverbindungen und ihren funktionellen Derivaten. Auch hier werden beim Alumogermoxan die höchsten positiven Verschiebungen und die kleinsten Kopplungskonstanten innerhalb der Reihe gefunden. Dabei ist jedoch nochmals ein Vergleich mit den Heterosiloxanen aufschlußreich: Man beobachtet ausnahmslos, daß die Substitution von Siliciumatomen durch Germaniumatome zu einer Zunahme der  $\delta$ -Werte und einer Abnahme ihrer  $J$ -Konstanten führt. Diese Veränderungen verdeutlichen die weit stärkere Beanspruchung der Sauerstoffatome durch Silicium als durch Germanium. Eine solche „Inanspruchnahme“ kann als rein induktiver Effekt oder aber als ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Wechselwirkung gedeutet werden.

### 5. IR-Spektren

Die Infrarotspektren der Verbindungen 1–6 ergaben wie die analoger Heterosiloxane<sup>5)</sup> einige aufschlußreiche Ergebnisse, die die NMR-spektroskopischen Befunde ergänzen. Die meisten Banden der im allgemeinen recht bandenarmen Spektren von 2–6 konnten in befriedigender Weise zugeordnet werden (Tabb. 4 u. 5). Als Hilfsmittel bei der Zuordnung konnte ein reiches Vergleichsmaterial aus der Literatur herangezogen werden.

Tab. 4. IR-Banden der Heterogermoxane des Galliums und Indiums

$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{O}-\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]_2$ (2)	$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{O}-\text{In}(\text{CH}_3)_2]_2$ (3)	Zuordnung
1245 Sch 1238 st	1244 Sch 1236 m	$\delta_s \text{CH}_3$ (Ge)
1198 st	1153 m	$\delta_s \text{CH}_3$ (Me)
820 m 750 m	819 m 746 m	$\rho \text{CH}_3$ (Ge)
708 sst	702 sst	$\nu \text{Ge}-\text{O} \begin{matrix} \diagup \text{Me} \\ \diagdown \text{Me} \end{matrix}$ $\rho \text{CH}_3$ (Me)
608 st 578 m	598 m 564 s	$\nu_{\text{as}} \text{Ge}-\text{C}$ $\nu_s \text{Ge}-\text{C}$
569 m 535 Sch	515 m 486 s	$\nu_{\text{as}} \text{Me}-\text{C}$ $\nu_s \text{Me}-\text{C}$
520 st 302 Sch 295 m	462 st 262 m	$\nu-\text{O} \begin{matrix} \diagup \text{Me} \\ \diagdown \text{Me} \end{matrix} \text{O}-$

Schwierigkeiten traten aber beim Alumogermoxan 1 auf, wo im Bereich von 900–540/cm breite komplexe Bandenzüge erscheinen, aus denen Einzelbanden

Tab. 5. Zuordnung der IR-Banden der methyl-phenyl-substituierten Gallogermoxane

$[(C_6H_5)_3GeOGa(CH_3)_2]_2$ (4)	$[(CH_3)_3GeOGa(C_6H_5)_2]_2$ (5)	$[(C_6H_5)_3GeOGa(C_6H_5)_2]_2$ (6)	Zuordnung
1308 s	1300 s	1305 s	
1268 s	—	1270 ss	$\beta$ -CH (Ph)
—	—	1255 ss	
—	1250 s	—	$\delta_s CH_3$ (Ge) +
—	1242 m	—	$\beta$ -CH (Ph)
1200 st	—	—	$\delta_s CH_3$ (Ga)
1185 m	1187 ss	1185 ss	
1155 s	1151 ss	1159 ss	$\beta$ -CH (Ph)
—	—	1150 ss	
1098 sst	—	1095 m	subst.-abh. $\beta$ -CH (Ph) <sub>3</sub> Ge
—	1085 m	1085 m	subst.-abh.
—	1080 m	1080 m	$\beta$ -CH (Ph) <sub>2</sub> Ga
1065 s	—	1065 Sch	
—	1059 ss	1059 Sch	$\beta$ -CH (Ph)
1026 m	1022 ss	1022 s	$\beta$ -CH (Ph)
1015 Sch	—	—	
999 m	995 s	996 s	Ringpulsation
—	—	989 Sch	
971 s	—	970 ss	$\gamma$ -CH (Ph)
929 ss	—	—	
912 ss	—	915 ss	$\gamma$ -CH (Ph)
—	—	905 ss	
851 s	—	859 ss	$\gamma$ -CH (Ph)
—	829 m	—	
—	758 m	—	$\rho CH_3$ (Ge)
735 sst	—	740 m	
—	729 st	727 st	$\gamma$ -CH (Ph)
698 sst	700 st	699 sst	
—	—	691 st	
—	681 st	—	
679 st	678 Sch	670 st	$\gamma$ -CH + $\nu Ge-O$
—	660 Sch	661 st	+ $\rho CH_3$ (Ga)
619 s	—	615 ss	(Ph) Ringdef.
—	612 m	—	$\nu_{as} Ge-C$
585 st	—	—	$\nu_{as} Ga-C$
—	570 ss	—	$\nu_s Ge-C$
532 st	538 st	541 st	$\nu Ga-O$
463 st	—	465 m	(Ph) <sub>3</sub> Ge-Ringdef.
456 Sch	457 m	458 Sch	(Ph)-Ringdef.
—	—	452 st	subst.-unabh.
—	449 m	448 Sch	Ph-Def. (Ga)
—	379 m	357 m	(Ph) <sub>3</sub> Ge-Ringdef.
338 m	—	340 m	
—	336 Sch	—	(Ph) <sub>3</sub> Ge-Ringdef.
329 Sch	—	324 s	

schlecht auszusondern sind. Auf eine Deutung dieses Spektrums wurde daher vorerst verzichtet. (Diese Problematik ist auch von anderen Methylaluminiumverbindungen her bekannt<sup>5</sup>.)

Während bei den Deformations- und Pendelschwingungen der Methylgruppen nur geringe Abstufungen in Abhängigkeit vom Heteroatom (Al, Ga, In) zu beobachten sind, treten bei den im Rahmen dieser Arbeit bedeutungsvollen Valenzschwingungen des Metalloxangerüsts einige deutlichere Verschiebungen auf. So zeigt  $\nu(\text{MeO})$  eine klare Abhängigkeit von der Masse des Metalls Me und wird mit zunehmendem Atomgewicht von Me nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Gegenüber den vergleichbaren Linien der Heterosiloxane sind diese Banden um etwa 10/cm nach der kürzerwelligen Seite gerückt. Dies deutet auf eine gewisse Verstärkung der Metall-Sauerstoff-Bindung bei der Substitution von Silicium gegen Germanium hin. Der Effekt ist allerdings verhältnismäßig gering.

Für  $\nu(\text{MeC}_2)$  treten ebenso wie für  $\nu(\text{GeC}_3)$  jeweils zwei Banden auf, wie dies für eine  $C_{2v}$ - bzw.  $C_{3v}$ -Symmetrie der  $\text{Me}(\text{CH}_3)_2$ - und  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen zu erwarten ist. Lineare C—Me—C-Gruppierungen sind damit ausgeschlossen, wie dies auch von den röntgenographischen Daten für **2** verlangt wird.  $\nu(\text{GeO})$  zeigt nur eine minimale Abhängigkeit vom Heteroatom Me, wenn am Germaniumatom nur Methylreste als Substituenten vorhanden sind. Dieses Ergebnis kann in Anbetracht der geringen Differenzen bei  $\delta\text{CH}_3\text{Ge}$  in den NMR-Spektren nicht verwundern. Es steht jedoch in gewissem Gegensatz zu den Resultaten an den Heterosiloxanen, bei denen eine deutliche Verschiebung nach kleineren Wellenlängen beim Übergang vom Gallosiloxan zum Indosiloxan zu erkennen war. Die Substitution von Gallium gegen Indium hat bei den Heterogermoxanen also praktisch keinen Einfluß auf die Ge—O-Bindung.

$\nu(\text{GaO})$  ist erwartungsgemäß auch von den Substituenten R am Galliumatom abhängig und verschiebt sich beim Ersatz von  $\text{CH}_3$  durch  $\text{C}_6\text{H}_5$  nach kürzeren Wellenlängen (**2**, **5**). Der Einfluß von R am Germaniumatom auf  $\nu(\text{GaO})$  ist demgegenüber bedeutungslos (**2**, **4**).  $\nu(\text{GeO})$  zeigt in umgekehrter Weise die vermutete Abhängigkeit vom Substituenten R am Germaniumatom. Auch hier wird diese Bande beim Ersatz von  $\text{CH}_3$  durch  $\text{C}_6\text{H}_5$  kurzweilig verschoben (**2**, **4**). Der verstärkt elektronen-anziehende Effekt des Phenylrestes führt somit an beiden Metallatomen zu einer Verstärkung der Metall-Sauerstoff-Bindungen.

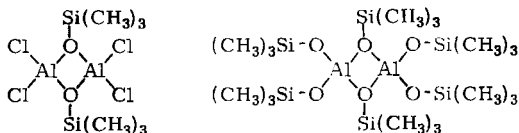
Insgesamt ist aus den IR-Spektren deutlich zu erkennen, wie die verschiedenen Metalle in den einzelnen Verbindungen mit wechselndem Erfolg um die Elektronen der Sauerstoffatome konkurrieren. Die Siliciumatome einerseits und die Aluminiumatome andererseits erweisen sich dabei innerhalb der Reihen der Heterosiloxane und der Heterogermoxane als die optimalen Partner des Sauerstoffs.

### Versuche zur Darstellung von Trimethylgermoxy-galliumdichlorid und von Tris-trimethylgermoxy-gallium

Die spektroskopischen Untersuchungen an den Gallogermoxanen **2**, **4**, **5** und **6** zeigten in mehrfacher Weise die Abhängigkeit der Bindungsverhältnisse des anorganischen Grundgerüsts von den Substituenten an den Metallatomen. Es war nun zu

prüfen, ob auch Gallogermoxane mit stark elektronegativen Substituenten an den Galliumatomen, etwa mit Halogen- oder Sauerstoffatomen, noch existenzfähig sind. In ihnen war zwar eine Verstärkung der Ga—O-, aber auch eine drastische Schwächung der Ge—O-Bindungen zu erwarten.

Entsprechende Verbindungen sind in der Alumosiloxanreihe schon länger bekannt und gut untersucht<sup>26,27</sup>. Prototypen sind Trimethylsiloxy-aluminiumdichlorid und Tris-trimethylsiloxy-aluminium:



Unsere Versuche zur Darstellung der Germanium-Analogen waren jedoch erfolglos. Die Umsetzungen von Galliumtrichlorid mit Lithium-trimethylgermanolat im Molverhältnis 1:1 und 1:3 lieferten nicht die gesuchten Produkte, sondern (neben Trimethylchlorgerman bzw. Hexamethyldigermoxan) nur polymeres Material wechselnder Zusammensetzung.

Offenbar werden die Ge—O-Bindungen durch die doppelte koordinative Beanspruchung von Seiten der beiden Galliumatome in einem Maße geschwächt, daß sie der heterolytischen Spaltung kaum noch Widerstand entgegen zu setzen haben. Ein nucleophiler Angriff durch Chloratome oder Germoxy-Gruppen führt schon unter milden Bedingungen zum Aufbrechen der Ge—O-Bindungen unter Bildung von Chlorgerman bzw. Germoxan. Die im Gegensatz dazu außerordentlich große Stabilität der Alumosiloxan-Analogen verdeutlicht erneut die weit überlegene Beständigkeit der Si—O-Bindungen.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, sind wir für großzügige Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die zur Verfügung gestellten Sachmittel.

### Beschreibung der Versuche

Die meisten Versuche wurden unter völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt; Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorgetrocknet und die Apparaturen mit trockenem Stickstoff gefüllt. *NMR-Spektren* wurden an Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Negative  $\delta$ -Werte geben die Lage der Signale bei niedrigeren Feldstärken, bezogen auf den Standard, an (Gerät Varian A 60, 60 MHz, ca. 30°). *IR-Spektren* wurden von Nujol-Suspensionen oder bei Flüssigkeiten von den Reinsubstanzen in kapillarer Schichtdicke zwischen KBr- oder CsBr-Platten aufgenommen (Perkin Elmer 137 und 221). *Molgewichte* wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt, *Metallanalysen* komplexometrisch durchgeführt, C, H, N-Analysen durch Verbrennung.

<sup>26</sup>) H. Schmidbaur, H. Hussek und F. Schindler, Chem. Ber. 97, 255 (1964).

<sup>27</sup>) H. Schmidbaur, Chem. Ber. 96, 2692 (1963).

Aus *Triphenylchlorgerman*\*<sup>1)</sup> wurde nach Literaturangaben<sup>28)</sup> *Triphenylgermanol* bereitet. *Lithium-triphenylgermanyloxid* wurde durch Umsetzung von letzterem mit einer Lösung äquimolarer Mengen Butyllithium in n-Hexan dargestellt. Unter Butanentwicklung wurde aus 1.3 g  $(C_6H_5)_3GeOH$  (4 mMol) und 0.25 g  $LiC_4H_9$  (4 mMol) ein farbloser Niederschlag erhalten, der nicht isoliert, sondern sofort weiter umgesetzt wurde.

*Triphenylgallium* konnte nach einer älteren Vorschrift<sup>29)</sup> aus Diphenylquecksilber und Galliummetall erhalten werden. Schmp.  $166^\circ$  (Lit.<sup>29)</sup>:  $166^\circ$ ).

*Dimethyldichlorgerman*\*\*<sup>2)</sup> wurde nach l. c.<sup>30)</sup> aus Germaniummetall und Chlormethan gewonnen. *Octamethylcyclotetragermoxan* ist nach bekanntem Verfahren<sup>31,32)</sup> aus  $(CH_3)_2GeCl_2$  ohne Schwierigkeiten zugänglich. *Lithium-trimethylgermanyloxid* wird durch Spaltung von  $[(CH_3)_2GeO]_4$  mit Methyllithium synthetisiert<sup>33)</sup>.

Die *Trimethylmetall-ätherate* wurden durch Methylierung der Metalltrichlorid- bzw. -tribromid-ätherate mittels Methyllithium dargestellt.

*Dimethylaluminiumchlorid* wurde durch fraktionierte Destillation von käuflichem Methylaluminiumsesquichlorid isoliert.

*Dimethylgalliumchlorid*: Zu 9.67 g *Trimethylgallium-ätherat* (51.2 mMol) wurden unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz langsam aus einem Kühltropftrichter ( $0^\circ$ ) 20 ccm ätherische *Chlorwasserstoff-Lösung* (47 mMol) gegeben. Unter Methanentwicklung trat exotherme Reaktion ein. Es wurde noch 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt und dann unter Normaldruck fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf von Äther und wenig überschüss. Ätherat ging  $(CH_3)_2GaCl$  bei  $164-165^\circ$  über und erstarrte in der Vorlage zu prächtigen farblosen Kristallen. Schmp.  $45^\circ$ , Ausb. 4.9 g (77%, bez. auf HCl).

*Dimethylindiumchlorid*: In ähnlicher Weise wurde aus 12.3 g *Trimethylindium-ätherat* (52.5 mMol) und 50.5 mMol HCl kristallisiertes  $(CH_3)_2InCl$  gewonnen. Das Produkt kann hier durch Filtration der Reaktionslösung und Trocknen i. Vak. rein erhalten werden. Ausb. 7.9 g (82%, bez. auf HCl). Sublimationstemp.  $100-110^\circ/1$  Torr, Schmp.  $222-225^\circ$ .

*Diphenylgalliumchlorid*<sup>34)</sup> wurde in geringer Ausb. und nur unbefriedigender Reinheit aus *Triphenylgallium* und äther. *Chlorwasserstoff-Lösung* erhalten. Es wurde ohne weitere Reinigung mit  $LiOGe(CH_3)_3$  umgesetzt, da hier geringe Beimengungen an  $Ga(C_6H_5)_3$  nicht stören konnten.

*Pentamethylgallogermoxan* (2): Zu einer Lösung von *Lithium-trimethylgermanyloxid* in Äther (Gehaltsbestimmung durch acidimetrische Titration: 36.2 mMol) wurden unter magnetischem Rühren und Eiskühlung 4.9 g  $(CH_3)_2GaCl$  (36.2 mMol) in 10 ccm Äther gegeben. Unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von LiCl trat Reaktion ein. Es wurde noch  $1/2$  Stde. unter Rückfluß erhitzt und dann in einer Umkehrfritte vom Niederschlag abgedrückt. Nach Abziehen des Äthers i. Vak. verbleibt vom Filtrat ein kristallisierter Rückstand, der durch Sublimation ( $55-58^\circ/1$  Torr) oder durch Destillation ( $84-85^\circ/1$  Torr) gereinigt werden kann. Rohausb. 7.35 g (87%), Reinausb. 6.5 g (77%), Schmp.  $42-44^\circ$ .

\*<sup>1)</sup> Dankenswerterweise von den Herren H. Schumann und S. Ronecker zur Verfügung gestellt.

\*\*<sup>2)</sup> Für die Überlassung von Trimethylchlorgerman danken wir Frau Dr. I. Schumann.

<sup>28)</sup> A. G. Brook und H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. **76**, 80 (1954).

<sup>29)</sup> H. Gilman und R. G. Jones, J. Amer. chem. Soc. **62**, 980 (1940).

<sup>30)</sup> I. Ruidisch und M. Schmidt, Chem. Ber. **96**, 824 (1963).

<sup>31)</sup> I. Ruidisch und M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 331 (1961).

<sup>32)</sup> M. P. Brown und E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4166 (1960).

<sup>33)</sup> I. Ruidisch, Chem. Ber. **96**, 821 (1963).

<sup>34)</sup> P. G. Perkins und M. E. Twentymann, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1038.

*Pentamethylalumogermoxan* (1) wurde in ähnlicher Weise aus 48.1 mMol  $(CH_3)_3GeOLi$  und 4.45 g  $(CH_3)_2AlCl$  (48.1 mMol) in Ausbb. von 89% (8.2 g Rohmaterial) bzw. 41% (3.8 g reines Produkt) erhalten. Sublimationstemp. 50–55°/1 Torr, Sdp.<sub>20</sub> 128–130°, Schmp. 64–66°.

*Pentamethylindogermoxan* (3): Analog aus 31.1 mMol  $(CH_3)_3GeOLi$  und 5.6 g  $(CH_3)_2InCl$  (31.1 mMol). Nach 27 Stdn. Rohausb. 99.8% (8.65 g) bzw. Reinausb. nach Destillation 69.4% (6.00 g). Sdp.<sub>1</sub> 98–100°, Schmp. 14–16°.

*Trimethylgermoxy-diphenylgallium* (5) kann in vergleichbarer Weise durch Umsetzung einer ätherischen Lösung von  $(C_6H_5)_2GaCl$ , deren Gehalt durch argentometrische Titration zu 11.6 mMol bestimmt worden war, mit einer Lösung von 11.6 mMol  $LiOGe(CH_3)_3$  in Diäthyläther (acidimetrische Titration) gewonnen werden. Nach Filtration vom LiCl-Niederschlag und Abziehen des Äthers i. Vak. verbleibt hier ein gelblich gefärbter Rückstand, aus dem durch Umkristallisation aus Cyclohexan/Benzol-Gemisch reines 5 isolierbar ist. Ausbeute 2.6 g (63%), Schmp. 186–188°.

#### *Triphenylgermoxy-dimethylgallium* (4)

a) Nach dem beschriebenen Verfahren ist 4 aus 4 mMol  $LiOGe(C_6H_5)_3$  und 0.54 g  $(CH_3)_2GaCl$  (4 mMol), jeweils in Äther, in einer Ausb. von 1.15 g (60%) erhältlich. Schmp. 177–179° (aus Benzol).

b) Eine ätherische Lösung von 1.45 g  $(C_6H_5)_3GeOH$  (4.52 mMol) wurde unter Rühren langsam mit 0.85 g *Trimethylgallium-ätherat* (4.52 mMol) versetzt. Unter Gasentwicklung bildete sich ein farbloser Niederschlag, der sich beim nachfolgenden Abziehen des Äthers noch vermehrte. Aus Benzol/Äther (1:2) 1.63 g (94%), Schmp. 175–177°. Misch-Schmp. mit dem Produkt nach a) 176–178°.

*Pentaphenylgallogermoxan* (6): In 70 ccm Xylol, das vorher gaschromatographisch auf Reinheit geprüft wurde, wurden 3.2 g  $Ga(C_6H_5)_3$  (10.6 mMol) und 3.41 g  $(C_6H_5)_3GeOH$  (10.6 mMol) 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich ein schwachgelber Niederschlag aus, von dem in einer Umkehrfritte abgedrückt wurde. Im Filtrat war jetzt gaschromatographisch Benzol nachweisbar. 4.0 g (69%), aus Benzol 3.40 g (59%), Schmp. 291–293°.

#### *Lithium-trimethylgermanyloxid und Galliumtrichlorid*

a) 3:1: Eine ätherische Lösung von 2.93 g  $GaCl_3$  (16.6 mMol) wurde unter Eiskühlung und magnetischem Rühren langsam zu einer Lösung von 49.8 mMol  $LiOGe(CH_3)_3$  in Äther gegeben. Ohne nennenswerte Wärmeentwicklung schied sich LiCl ab. Nach 2 Stdn. wurde vom LiCl abgedrückt und das Filtrat i. Vak. vom Äther befreit. Es hinterblieb ein glasiger Rückstand, der sich nicht zur Kristallisation bringen ließ. Reinigungsversuche durch Umkristallisation blieben ohne Erfolg. Das in einer Kühlfalle aufgefangene Lösungsmittel wurde bei Normaldruck redestilliert. Dabei wurde eine Fraktion vom Sdp. 137° aufgefangen, die gaschromatographisch und IR-spektroskopisch als *Hexamethyldigermoxan* identifiziert werden konnte. Auch in den Lösungsmitteln der Kristallisationsversuche ließ sich nochmals  $(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$  nachweisen.

b) 1:1: Eine Lösung von 31.8 mMol  $LiOGe(CH_3)_3$  in Äther wurde langsam mit einer Lösung von 5.6 g  $GaCl_3$  in 50 ccm Äther versetzt. Erst nachdem etwa die Hälfte der Germanollösung zugetropft war, fiel LiCl als feiner farbloser Niederschlag aus. Es wurde noch 1/2 Sde. bei Raumtemp. weitergerührt und dann vom Niederschlag abfiltriert. Bei dieser Filtration schied sich ein mit Äther nicht mischbares Öl aus, das nach Abziehen flüchtiger Anteile i. Vak. nicht zur Kristallisation zu bringen war. Der in einer Kühlfalle auskondensierte

Äther enthielt größere Mengen *Trimethylchlorgerman*, die sich NMR- und IR-spektroskopisch leicht nachweisen ließen. Umkristallisations- und Sublimationsversuche mit dem harzartigen Rückstand ergaben keine definierten Produkte.

Tab. 6. Analysen und Molekulargewichte

	Summen- formel	Molgew.		C		H		Me	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GaCl	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ClGa	135.2	—	—	—	—	—	51.55	50.91 <sup>a)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> InCl	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ClIn	180.3	—	—	—	—	—	63.66	64.20 <sup>b)</sup>
<b>1</b>	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	381.5	377	31.48	—	7.93	—	14.10	14.41
<b>2</b>	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	466.9	466	25.72	25.63	6.43	6.35	29.85	29.90
<b>3</b>	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> Ge <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	557.2	541	21.55	21.42	5.43	5.36	41.21	41.11
<b>4</b>	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	766.8	761	62.65	58.06	5.52	5.63	18.18	17.90
<b>5</b>	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	715.3	732	50.37	49.99	5.35	5.27	19.49	19.81
<b>6</b>	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1087.7	—	66.25	66.21	4.63	4.79	12.82	12.90

a) Ber. Cl 26.21 Gef. Cl 25.50.

b) Ber. Cl 19.66 Gef. Cl 20.12.

[485/66]