

Fritz Schindler und Hubert Schmidbaur

Isostere metallorganische Verbindungen, XI¹⁾

Koordinationsverbindungen von Metallsilanolaten mit Trimethylphosphinoxid und Trimethylaminoxid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 23. November 1967)

Durch Umsetzung von Tris-trimethylsiloxy-aluminium-, -gallium und -eisen(III) mit Trimethylaminoxid und -phosphinoxid entstehen 1 : 1-Komplexe (**1**, **5**–**9**), deren anorganisches Skelett mit dem der Tetrakis-trimethylsilyl-orthosilikate (**2**) isoelektronisch ist. — Die gleichen Verbindungen entstehen zum Teil aus den Trimethylmetall-trimethylaminoxid- bzw. -phosphinoxid-Komplexen und Trimethylsilanol. — Die Eigenschaften dieser Verbindungen werden beschrieben und ihre NMR- und IR-Spektren mitgeteilt.

Die enge isoelektronische Beziehung der Struktureinheiten Si—O—Si und Al—O—P hat schon mehrfach zu vergleichenden Untersuchungen entsprechender Systeme angeregt²⁾. Im Rahmen unserer eigenen Studien über isostere metallorganische Verbindungen haben wir uns jetzt modifizierten Organosiloxanen zugewendet, in denen die Si—O—Si-Gruppierungen teilweise durch Al—O—P-Gruppierungen ersetzt sind. Diesen Arbeiten gingen Untersuchungen über Phospha-alumoxane³⁾ voraus, u. a. über die einfachsten Organometallverbindungen mit Al—O—P-Struktureinheiten:



Die dort erhaltenen Ergebnisse wurden durch Arbeiten über Koordinationsverbindungen von Phosphinoxiden und Aminoxiden mit Aluminium-, Gallium- und Indiumalkylen auf eine breitere Grundlage gestellt⁴⁾.

Ausgehend von Alumosiloxanverbindungen⁵⁾ versuchten wir jetzt die Synthese von Molekülen, deren anorganisches Skelett mit dem der besonders stabilen, verzweigt-kettigen Tetrakis-trialkylsilyl-orthosilikate isoelektronisch ist. Der einfachste Vertreter dieser Stoffklasse ist, wie man leicht erkennt, eine Verbindung **1**, die aus den Bruchstücken Tris-trimethylsiloxy-aluminium und Trimethylphosphinoxid zusammengesetzt ist. Ihr Isosteres, das Tetrakis-trimethylsilyl-orthosilikat (**2**), ist seit langem

¹⁾ X. Mitteil.: H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. **101**, 1271 (1968).

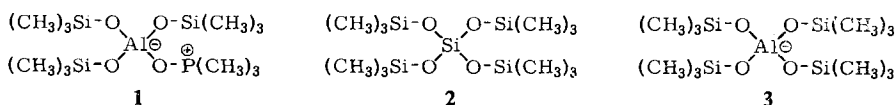
²⁾ E. Wiberg und A. Hastreiter, Dissertat., Univ. München 1959.

³⁾ F. Schindler, H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. **98**, 3345 (1965).

⁴⁾ F. Schindler und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **100**, 3655 (1967).

⁵⁾ H. Schmidbaur, Angew. Chem. **77**, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 201 (1965).

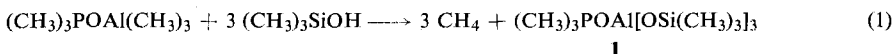
bekannt⁶⁾. Ein entsprechendes, isoelektronisches Alumosiliconat-Anion **3** konnte ebenfalls bereits vor einigen Jahren erhalten werden⁷⁾. Seine Konstitution ist röntgenographisch gesichert⁸⁾.



Zu **2** und **3** existieren auch Homologe mit den Zentralatomen Germanium⁹⁾ und Zinn¹⁰⁾ bzw. Gallium⁷⁾ und Eisen¹¹⁾. Dementsprechend wurden auch die vorliegenden Untersuchungen auf Derivate des Galliums und Eisens ausgedehnt.

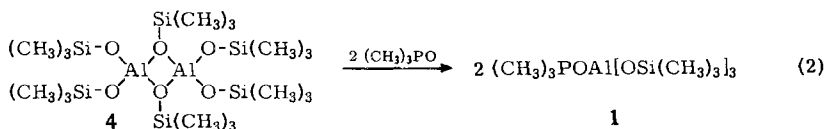
Darstellung und Eigenschaften

Zur Synthese des Tris-trimethylsiloxy-aluminium-Trimethylphosphinoxid-Addukts (**1**) sind zwei Verfahren geeignet. Man erhält es durch Umsetzung von Trimethylsilanol mit dem kürzlich dargestellten Hexamethyl-phosphaalumoxan³⁾:



Die Reaktion läuft in benzolischer Lösung schon bei Raumtemperatur rasch und quantitativ ab. Die Koordinationsverbindung läßt sich durch Vakuumdestillation in Form farbloser, wachsartiger Kristalle rein isolieren.

Ein zweiter Weg geht aus von Tris-trimethylsiloxy-aluminium (**4**), einem Koordinationsdimeren mit einem Al—O—Vierringgerüst¹²⁾. Bei der Umsetzung mit zwei Mol-äquiv. Trimethylphosphinoxid werden die Brückenbindungen der dreibindigen Siloxan-Sauerstoffatome gelöst und die Elektronenlücke an den Aluminiumatomen durch die Phosphinoxid-Sauerstoffatome abgesättigt (Gl. 2).



Der Reaktionsablauf läßt sich sehr schön im Kernresonanzspektrum verfolgen: Das Spektrum einer Tetrachlorkohlenstofflösung von **4** zeigt zwei Signale für brücken- und endständige Siloxygruppen im Verhältnis 1 : 2 ($\delta_{\text{Brücke}} = -18.5$ Hz; $\delta_{\text{Ende}} = -3.5$ Hz). Gibt man nun ein Körnchen Trimethylphosphinoxid zu und schüttelt um, so verschwinden beide Signale, und es bildet sich ein einziges neues Signal für die silicium-ständigen Methylprotonen bei höherem Feld ($\delta = +3.0$ Hz), zusammen mit dem Dublett der $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Gruppe.

Sinngemäß konnte sowohl nach Gl. (3) — durch Umsetzung von Hexamethylazaalumoxan⁴⁾ mit Trimethylsilanol — als auch nach Gl. (4) — durch Reaktion von

⁶⁾ L. H. Sommer und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3253 (1949).

⁷⁾ H. Schmidbaur, Chem. Ber. **97**, 459 und 842 (1964).

⁸⁾ P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3200.

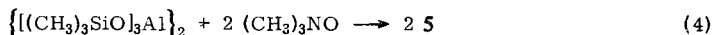
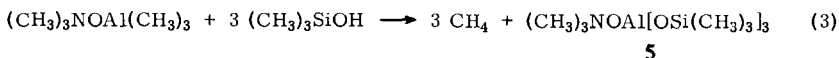
⁹⁾ H. Schmidbaur und H. Hussek, J. organomet. Chem. **1**, 235 (1964).

¹⁰⁾ H. Schmidbaur und H. Hussek, J. organomet. Chem. **1**, 244 (1964).

¹¹⁾ H. Schmidbaur, Chem. Ber. **97**, 836 (1964).

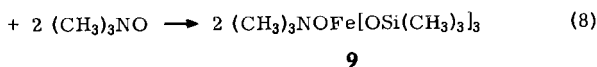
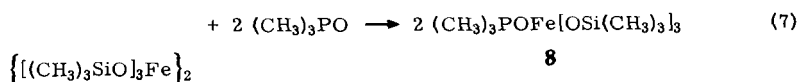
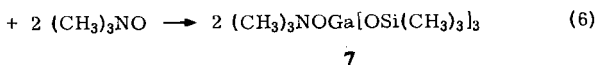
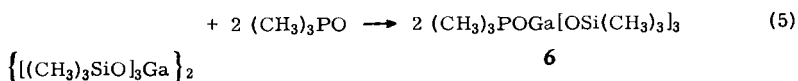
¹²⁾ H. Schmidbaur, Chem. Ber. **96**, 2692 (1963).

Tris-trimethylsiloxy-aluminium mit Trimethylaminoxid — das Azaalumoxan **5** erhalten werden:

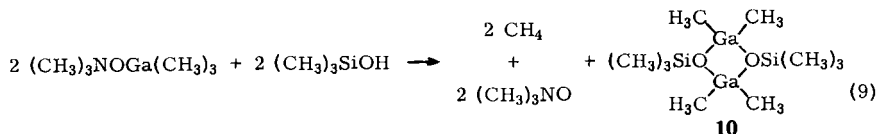


5 bildet farblose, im Vakuum unzersetzt destillierbare Kristalle.

Analog Gl. (2) und (4) erhielten wir die entsprechenden Verbindungen des Galliums und Eisens. Bekanntlich trifft auch für die Tris-trimethylsiloxy-Verbindungen dieser beiden Elemente die Struktur der entsprechenden — dimeren — Aluminiumverbindung zu^{11,12)}. Somit sind die Darstellungsgleichungen der Verbindungen **6—9** folgendermaßen zu formulieren:



Eine Darstellung von **8** und **9** im Sinne von Gl. (1) und (3) verbietet sich von vorneherein, da eine dem $(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$ bzw. dem $(\text{CH}_3)_3\text{NOAl}(\text{CH}_3)_3$ entsprechende Eisenverbindung nicht existenzfähig ist. Wohl aber könnte man annehmen, daß eine Umsetzung der bereits bekannten Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{POGa}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{NOGa}(\text{CH}_3)_3$ ⁴⁾ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ zu den Addukten **6** und **7** führen sollte. Die galliumständigen Methylgruppen von Trimethylgalliumtrimethylphosphinoxid sind jedoch nicht reaktionsfähig genug, um eine quantitative Substitution gegen Trimethylsiloxyreste zu ermöglichen. Es läuft vielmehr folgende Umsetzung ab:



Unter Methanentwicklung und Freisetzung von Trimethylaminoxid erhält man das bekannte Pentamethyl-gallosiloxan¹³⁾ (**10**) mit Vierringstruktur. Dieses Ringsystem ist hier offensichtlich begünstigt, so daß die Donorstärke des Aminoxid-Sauerstoffs nicht mehr groß genug ist, um ein Aufbrechen des Ga—O—Ga-Gerüsts im Sinne der Gl. (2) zu bewirken.

Die Schmelz- und Siedepunkte der dargestellten Verbindungen **1** und **5—9** sind in Tab. 1 aufgeführt.

¹³⁾ H. Schmidbaur und F. Schindler, Chem. Ber. **99**, 2178 (1966).

Tab. 1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von **1** und **5–9**

Nr.	Verbindung	Schmp.	Sdp. ₁
1	(CH ₃) ₃ POAl[OSi(CH ₃) ₃] ₃	76°	125°
5	(CH ₃) ₃ NOAl[OSi(CH ₃) ₃] ₃	87°	140°
6	(CH ₃) ₃ POGa[OSi(CH ₃) ₃] ₃	56°	105°
7	(CH ₃) ₃ NOGa[OSi(CH ₃) ₃] ₃	93°	132°
8	(CH ₃) ₃ POFe[OSi(CH ₃) ₃] ₃	65°	120°
9	(CH ₃) ₃ NOFe[OSi(CH ₃) ₃] ₃	90°	148°

Die Verbindungen **1** und **5–7** stellen farblose Kristalle dar, die in protonenfreien organischen Lösungsmitteln gut löslich sind; **8** und **9** bilden hellgelbe, ebenfalls in den angegebenen Solventien unzerstört lösliche Kristalle, die sich bei Luftzutritt bald unter Braunfärbung zersetzen. Gegenüber Wasser sind die Addukte überraschend stabil. Es tritt nur ganz allmählich Hydrolyse unter Bildung von Hexamethyldisiloxan, Metallhydroxid und Trimethylphosphin- bzw. -aminoxid ein. — In benzolischer Lösung liegen die Verbindungen *monomer* vor (kryoskopische Bestimmungen).

Protonenresonanzspektren

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **1** und **5–7** sind zusammen mit einigen Vergleichsdaten in Tab. 2 aufgeführt. Wie die NMR-Untersuchungen zeigten, sind **8** und **9** paramagnetisch, so daß hier eine Bestimmung entsprechender Parameter entfällt.

Anzahl und Flächenverhältnisse der Signale entsprechen in allen Fällen den Erwartungen.

Gegenüber den chemischen Verschiebungen von reinem Trimethylphosphin- bzw. -aminoxid erfahren in den Addukten die Signale der nichtmetallständigen Methylgruppen eine auffallende Verschiebung von ca. 20 Hz nach niedrigeren Feldern. Gleichzeitig erfolgt aber eine Verlagerung der Signale der siliciumständigen Methylgruppen nach höheren Feldern, wenn man zum Vergleich die Werte der endständigen Silylgruppen der reinen Tris-siloxy-metallverbindungen und der Tetrakis-siloxy-metallsalze heranzieht. Offensichtlich sind beide Effekte ein Ausdruck für die Abnahme der Elektronendichte am koordinativ beanspruchten Phosphinoxid- bzw. Aminoxid-Sauerstoffatom.

Auch die starke Erhöhung der Kopplungskonstanten $J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$ beim Übergang von Trimethylphosphinoxid zu den Addukten hängt wohl mit der Zunahme der Elektronegativität der Phosphinoxid-Sauerstoffatome zusammen. Ein gleichartiges Verhalten konnten wir bereits für Hexamethyl-phospha-alumoxan, -galloxan und -indoxan feststellen⁴⁾.

Infrarotspektren

Die Zuordnung der bandenarmen Schwingungsspektren der Verbindungen **1** und **5–9** wurde durch Ergebnisse früherer Arbeiten über verwandte Substanzen sehr erleichtert^{4,7,12,13)}. Wie im Falle der Hexamethylphospha- und -azametalloxane⁴⁾, steht auch bei den Koordinationsverbindungen des Trimethylphosphinoxids bzw.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **1** und **5–7** sowie einiger Vergleichssubstanzen

Verbindung	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	$J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$	$\delta\text{CH}_3\text{P(N)}$	$J(^1\text{HC}^{29}\text{Si})$
1 (CH ₃) ₃ POAl[OSi(CH ₃) ₃] ₃	+3.0	13.55	-104.5	6.60
5 (CH ₃) ₃ NOAl[OSi(CH ₃) ₃] ₃	+2.5	—	-208	6.60
6 (CH ₃) ₃ POGa[OSi(CH ₃) ₃] ₃	+0.5	13.55	-104.0	6.65
7 (CH ₃) ₃ NOGa[OSi(CH ₃) ₃] ₃	±0.0	—	-209	6.65
2 Si[OSi(CH ₃) ₃] ₄ ¹⁴⁾	-6.5	—	—	a)
4 {Al[OSi(CH ₃) ₃] ₃ } ₂ ^{12,15)}	{ -18.5 ^{b)} -3.5 ^{c)}	—	—	{ 7.00 ^{b)} 6.65 ^{c)}
(CH ₃) ₃ PO	—	13.00	-85.0	—
(CH ₃) ₃ NO	—	—	-187.5	—
Li{Al[OSi(CH ₃) ₃] ₄ } ⁷⁾	-7.0	—	—	6.45
Na{Al[OSi(CH ₃) ₃] ₄ } ⁷⁾	-5.0	—	—	6.35
Li{Ga[OSi(CH ₃) ₃] ₄ } ⁷⁾	-9.5	—	—	6.40
Na{Ga[OSi(CH ₃) ₃] ₄ } ⁷⁾	-7.0	—	—	6.40

Alle Werte in Hz gegen int. Tetramethylsilan bei 60 MHz, CCl₄ als Lösungsmittel.

a) nicht gemessen; b) brückenständig; c) endständig.

-aminoxids mit Metall-trisilanolaten die Nichtmetall-Sauerstoff-Valenzschwingung im Mittelpunkt des Interesses. Schon für die Metallalkyl-Addukte konnten wir zeigen, daß mit der Ausbildung einer koordinativen Bindung zwischen dem phosphorständigen Sauerstoffatom und dem Metallatom eine Erniedrigung der PO-Valenzschwingungsfrequenz einhergeht. Diesen Effekt beobachtet man auch im Falle der Metallsilanolat-Addukte: Mit der Koordination ist eine Frequenzerniedrigung von 1174/cm (Trimethylphosphinoxid) auf 1162 (**1**), 1108 (**6**) und 1125/cm (**8**) verbunden. Diese Verschiebung kann im Sinne einer Abnahme der PO-Bindungsordnung bei Beteiligung des Sauerstoffatoms an einer koordinativen Bindung interpretiert werden.

Bei den Trimethylaminoxid-Verbindungen gelten ebenfalls die bereits an den Metallalkyl-Addukten beobachteten Gesetzmäßigkeiten⁴⁾: Man findet für die NO-Valenzschwingung gegenüber dem freien Trimethylaminoxid (ν_{NO} 940/cm) eine Frequenzerhöhung auf 995 (**5**), 965 (**7**) bzw. 940/cm (**9**). Dieser Befund läßt sich wie im Falle der Metallalkyl-Addukte zwanglos mit dem unterschiedlichen Charakter der PO- bzw. NO-Bindungen erklären oder aber auf die Veränderung der Massenzahlen der beiden Flankenatome der Sauerstoffbrücken zurückführen⁴⁾.

Für die Phosphinoxid-Addukte fällt ebenso wie für die Aminoxid-Addukte eine große Ähnlichkeit der Spektren der Gallium- und Eisenverbindungen untereinander auf. Angesichts der geringfügigen Massenunterschiede der beiden Elemente ist dies nicht verwunderlich. Wo bei der zweifelsfreien Zuordnung der Einzelbanden Schwierigkeiten auftraten, ist dies in den Tabellen durch ein Fragezeichen angedeutet. Insgesamt sind die erhaltenen IR-Daten als Bestätigung der Strukturvorschläge zu werten.

¹⁴⁾ H. Schmidbaur, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 272 (1964).

¹⁵⁾ H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 (1963).

Tab. 3. IR-Daten der Verbindungen 1, 6 und 8 (in cm^{-1})

1	6	8	Zuordnung
	1300 st	1298 st	$\delta_s\text{CH}_3\text{P}$
1252 sst	1258 Sch	1260 Sch	$\delta_s\text{CH}_3\text{Si}$
1245 sst	1243 sst	1246 sst	
1162 sst	1165 Sch	1168 Sch	νPOM
	1108 sst	1125 st	
1068 Sch			
1030 sst	1024 st	1022 st	νSiOM
	968 Sch	950 Sch	
952 st	950 st	943 sst	$\rho_1\text{CH}_3\text{P}$
		915 Sch	
872 st	874 m		$\rho_2\text{CH}_3\text{P}$
850 Sch		855 Sch	
830 sst	830 sst	833 sst	$\rho_1\text{CH}_3\text{Si}$
762 Sch	765 Sch		} $\rho_2\text{CH}_3\text{Si} +$ $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$
747 sst	745 st	745 st	
		725 Sch	
688 m			} $\nu_s\text{PC}_3$
680 Sch			
675 m	676 m	677 m	
668 Sch	668 Sch	668 Sch	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$
630 m	630 m	622 m	$\nu_s\text{SiC}_3$
562 st	493 m	480 m	$\nu\text{MO}(\text{Si}) (?)$
			+
527 st	470 Sch	450 Sch	$\nu\text{MO}(\text{P}) (?)$

Tab. 4. IR-Daten der Verbindungen 5, 7 und 9 (in cm^{-1})

5	7	9	Zuordnung
1252 sst	1259 Sch	1260 Sch	$\delta\text{CH}_3\text{N}$
1245 Sch	1245 sst	1247 sst	$+\delta_s\text{CH}_3\text{Si}$
1065 Sch	1042 st	1028 sst	$\nu\text{SiO}(\text{M})$
1020 sst			
995 Sch	965 sst	940 sst	$\nu\text{NO}(\text{M})$
947 m			
832 sst	830 sst	832 sst	$\rho_1\text{CH}_3\text{Si}$
772 st	767 st	768 st	$\nu_{\text{as}}\text{NC}_3$
744 sst	743 sst	744 sst	$\rho_2\text{CH}_3\text{Si}$
720 Sch	720 Sch	725 Sch	
675 st	675 st	678 st	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$
660 st	668 Sch	670 Sch	
	645 Sch	632 m	?
631 m	628 m	627 Sch	$\nu_s\text{SiC}_3 (?)$
601 st	582 st	560 st	$\nu\text{MO}(\text{Si})$
568 st			$\nu\text{MO}(\text{N})$
493 m	480 st	480 st	$\delta\text{C}-\text{N}-\text{O}$
455 Sch			

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unsere Arbeiten durch ein Forschungsstipendium an F. S. und durch Überlassung des NMR-Spektrometers unterstützte, sind wir zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Trimethylphosphin- und -aminoxid sowie Trimethylaluminium-Trimethylphosphinoxid- und -Aminoxid-Addukt (Hexamethylphospha- und -azaalumoxan) wurden, wie bereits beschrieben, dargestellt⁴⁾; die Metallsilanolate haben wir nach den in l. c.¹¹⁾ und l. c.¹²⁾ angegebenen Vorschriften erhalten. Trimethylsilanol wurde nach Sommer et al.¹⁶⁾ hergestellt. — Als Lösungsmittel diente frisch destilliertes, stickstoffgesätt. Benzol, das aus einer mit Lithiumaluminiumhydrid beschickten Umlaufapparatur entnommen wurde.

Reaktionen: Die Umsetzungen erfolgten unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in vorher ausgeflamten, mit Stickstoff gefüllten Apparaturen.

Methode 1: Zur Darstellung von **1** und **5** wird Hexamethylphospha- bzw. -azaalumoxan $[(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{NOAl}(\text{CH}_3)_3]$ in einem Zweihalskolben in Benzollösung tropfenweise mit einer Benzollösung von Trimethylsilanol versetzt. Nach einstdg. Nachrühren wird die Reaktion durch halbstgd. Kochen unter Rückfluß beendet, das Lösungsmittel abgezogen und der farblose kristalline Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert (Tab. 5).

Tab. 5. Ansätze und Ausbeuten bei Methode 1

$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$ 3.35 g (20.4 mMol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 5.52 g (61.2 mMol)	Benzol 50 ccm	Produkt 6.55 g 1 (83%)
$(\text{CH}_3)_3\text{NOAl}(\text{CH}_3)_3$ 2.42 g (16.5 mMol)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 4.45 g (49.5 mMol)	Benzol 50 ccm	Produkt 5.51 g 5 (91%)

Methode 2: Zur Darstellung von **1** und **5–9** wird das Nichtmetalloxid in einem Zweihalskolben in absol. Benzol suspendiert und tropfenweise mit einer Benzollösung von Metallsilanolat versetzt. — Nach halbstgd. Rückflußkochen wird i. Ölpumpenvak. das Lösungsmittel abgezogen und der kristalline Rückstand anschließend destilliert (Tab. 6).

Umsetzung von Trimethylaminoxid-trimethylgallium mit Trimethylsilanol (Gleichung (9)): In einem Zweihalskolben wurden zu einer Lösung von 2.30 g (12.1 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{NOGa}(\text{CH}_3)_3$ ⁴⁾ in 50 ccm absol. Benzol 3.27 g (36.3 mMol) Trimethylsilanol in 15 ccm Benzol getropft. Die mäßige Methanentwicklung wurde durch halbstgd. Kochen unter Rückfluß beendet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der teils flüssige, teils feste Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Mit Sdp.₁ 30–32° ging eine farblose Flüssigkeit über, die in der gekühlten Vorlage zu farblosen Kristallen vom Schmp. 13–15° erstarrte. Die Substanz wurde IR- und NMR-spektroskopisch sowie durch Schmp. und Misch-Schmp. mit einer authent. Probe als dimeres Pentamethyl-gallosiloxan (**10**) identifiziert. — Bei weiterem Erhitzen des nunmehr kristallinen Rückstandes sublimierten bei 120° farblose Kristalle, die durch Spektrum, Schmp. und Misch-Schmp. mit einer authent. Probe als Trimethylaminoxid erkannt wurden. — Überschüss. Trimethylsilanol wurde in der vorgeschalteten Kühlfalle NMR-spektroskopisch nachgewiesen. — Ausbeuten: 1.44 g (63%) **10**; 0.61 g (67%) Trimethylaminoxid.

Analysen und Molekulargewichte: Zur Bestimmung des Metallgehaltes wurden Substanzproben in wenig Benzol gelöst und vorsichtig zunächst mit Methanol, dann mit verd. Salz-

¹⁶⁾ L. H. Sommer, E. W. Peitrusza und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2282 (1946).

Tab. 6. Ansätze und Ausbeuten bei Methode 2

Metallsilanolat g (mMol)	Nichtmetall- oxid g (mMol)	Benzol ccm	-Addukt	Ausb. g
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ Al 5.22 (17.7)	(CH ₃) ₃ PO 1.63 (17.7)	40	Tris-trimethylsiloxy- aluminium- Trimethylphosphinoxid- (1)	5.49 (80%)
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ Al 4.47 (15.2)	(CH ₃) ₃ NO 1.14 (15.2)	45	Tris-trimethylsiloxy- aluminium- Trimethylaminoxid- (5)	4.72 (84%)
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ Ga 2.99 (8.8)	(CH ₃) ₃ PO 0.83 (8.8)	35	Tris-trimethylsiloxy- gallium- Trimethylphosphinoxid- (6)	2.91 (77%)
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ Ga 4.15 (12.4)	(CH ₃) ₃ NO 0.93 (12.4)	45	Tris-trimethylsiloxy- gallium- Trimethylaminoxid- (7)	3.96 (78%)
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ Fe 2.42 (7.4)	(CH ₃) ₃ PO 0.68 (7.4)	40	Tris-trimethylsiloxy- eisen- Trimethylphosphinoxid- (8)	1.42 (45%)
[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ Fe 2.20 (6.8)	(CH ₃) ₃ NO 0.51 (6.8)	30	Tris-trimethylsiloxy- eisen- Trimethylaminoxid- (9)	1.19 (44%)

Tab. 7. Analysen und Molekulargewichte der Verbindungen 1 und 5–9

Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.	% M	% C	% H	% N
1	C ₁₂ H ₃₆ AlO ₄ PSi ₃	Ber. 386.6	6.98	37.28	9.39	—
		Gef. 384	6.62	37.86	9.67	—
5	C ₁₂ H ₃₆ AlNO ₄ Si ₃	Ber. 369.8	7.30	38.98	9.81	3.79
		Gef. 382	7.02	38.24	9.80	3.99
6	C ₁₂ H ₃₆ GaO ₄ PSi ₃	Ber. 429.4	16.24	33.57	8.45	—
		Gef. 390	15.94	33.53	8.56	—
7	C ₁₂ H ₃₆ GaNO ₄ Si ₃	Ber. 412.4	16.91	34.95	8.80	3.40
		Gef. 417	16.20	34.64	9.04	3.74
8	C ₁₂ H ₃₆ FeO ₄ PSi ₃	Ber. 415.5	13.44	34.69	8.73	—
		Gef. 396	13.14	34.22	8.60	—
9	C ₁₂ H ₃₆ FeNO ₄ Si ₃	Ber. 398.5	14.01	36.17	9.11	3.52
		Gef. 401	13.42	35.68	9.12	3.92

säure versetzt und schließlich mit konz. Salzsäure durch halbstdg. Kochen hydrolysiert. Nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat wurden *Aluminium* und *Gallium* mit *n/10* EDTA/*ZnSO*₄ gegen Dithizon, *Eisen* mit *n/10* EDTA gegen Sulfosalicylsäure nach *Schwarzenbach* titriert. — Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte kryoskopisch in einer geschlossenen Beckmann-Apparatur in absol. Benzol als Lösungsmittel.

Spektren: Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät Varian A 60 bei 60 MHz in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 35°. Gegenüber Tetramethylsilan bei niedrigeren Feldstärken liegende Signale wurden durch negatives Vorzeichen gekennzeichnet. Alle Werte sind in Hz angegeben; es gelten die üblichen Fehlergrenzen.

Ein Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 337 diente zur Aufnahme der IR-Spektren im Bereich 1300–400/cm. Die Substanzen wurden, fein in Nujol verrieben, zwischen KBr-Fenstern vermessen.