

PRÄPARATIVE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ALKYLGERMANOSILOXANEN

HUBERT SCHMIDBAUR UND HERMANN HUSSEK

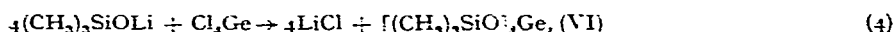
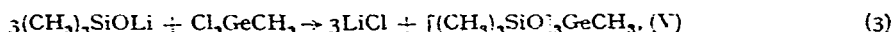
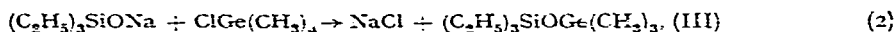
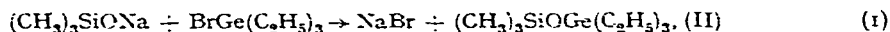
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Juni 1963)

In vorhergehenden Arbeiten¹⁻³ haben wir kürzlich über die erstmalige Synthese von einfachen monomeren Alkylgermanosiloxanen berichtet und einige Eigenschaften dieser Verbindungen beschrieben. Zur Vertiefung unserer Kenntnisse der von der Si-O-Si-Struktur charakteristisch verschiedenen Si-O-Ge-Struktur und der dabei vorhandenen Unterschiede der Polarität und der $d_{\pi p-\pi}$ -Elektronenverteilung haben wir im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Reihe weiterer wichtiger Germanosiloxanverbindungen dargestellt, ihre Eigenschaften untersucht und die IR- und NMR-Spektren aller bisher synthetisierten Alkylgermanosiloxane aufgenommen, zugeordnet und diskutiert.

DARSTELLUNG

Das bereits früher mit Erfolg angewendete Syntheseprinzip für Alkylgermanosiloxane^{1,3} war bei geeigneter Variation der Reaktionspartner auch auf die Darstellung anderer Vertreter dieser Verbindungsklasse übertragbar und lieferte die Verbindungen in guten Ausbeuten und befriedigender Reinheit. Durch Umsetzung entsprechender Mengen eines Alkalialkylsilanolates und eines Alkylhalogengermans konnten die in der Tabelle 1 zusammengestellten Substanzen (I)-(VI) erhalten werden. Davon entstehen die bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen (II), (III), (V) und (VI) nach den folgenden Gleichungen (1)-(4):



Alle Reaktionen sind unter Ausschluss von Feuchtigkeit in inerten organischen Lösungsmitteln durchzuführen und laufen unter diesen Bedingungen bereits bei Raumtemperatur rasch und vollständig ab. Ausbeuteverluste entstehen nur bei der Aufarbeitung.

EIGENSCHAFTEN

Die Verbindungen (I)-(VI) stellen unter Normalbedingungen ausnahmslos farblose, bewegliche Flüssigkeiten dar, die erst bei tiefen Temperaturen kristallisieren. Sie weisen beachtliche thermische Stabilität auf und sind noch bei Normaldruck ohne

TABELLE I
SCHMELZPUNKTE, SIEDEPUNKTE UND VERBRENNUNGSANALYSEN DER
ALKYLHETEROSILOXANE (I)-(VI)

Nr.	Formel	Schmp. [°C]	Sdp. [°C/mm]	%C		%H	
				gef.	ber.	gef.	ber.
(I)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$	-68	117/725	32.22	34.83	8.04	8.77
(II)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	33/1	42.70	43.46	9.23	9.71
(III)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$	—	34/1	43.01	43.46	9.40	9.72
(IV)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$	-61	165/725	34.42	34.17	8.65	8.61
(V)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{3/2}\text{GeCH}_3$	—	77/10	33.72	33.81	8.63	8.52
(VI)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{3/2}\text{Ge}$	-59	59/1 198/725	33.17	33.58	8.49	8.46

wesentliche Zersetzung destillierbar (Tabelle I). Die Substanzen haben mit Ausnahme von (VI) einen unangenehmen dumpfen Geruch, der dem von Alkyldigermoxanen gleicht. Sie sind in allen inerten organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich, von Wasser werden sie in relativ langsamer Reaktion, verglichen mit Alkylstannosiloxanen oder -plumbosiloxanen⁴ hydrolysiert unter Bildung von Alkylsilanolen und

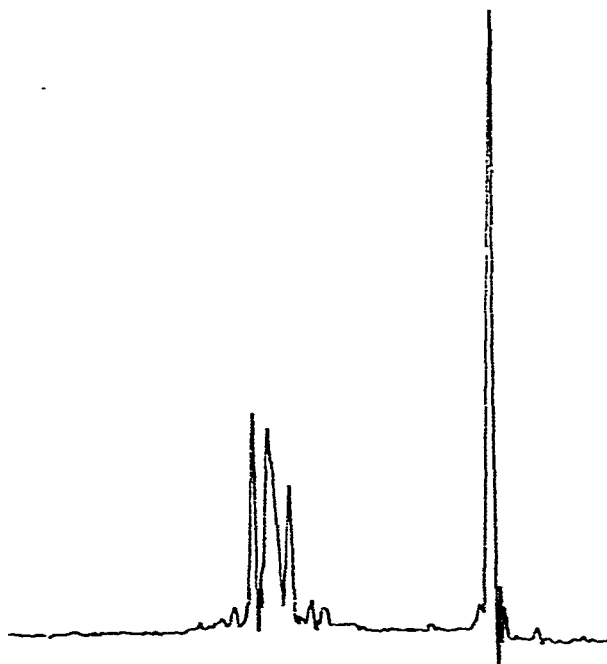


Fig. 1. NMR-spektrum des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOSi}(\text{CH}_3)_3$.

-germanolen, die dann ihrerseits katalytisch unter Wasserabspaltung zu reinen Disiloxan- oder Digermoxankörpern kondensieren können. Über einige andere typische heterolytische Spaltungsreaktionen der Si-O-Ge-Bindung mit Lewis-säuren, Säureanhydriden und -chloride haben wir bereits berichtet^{2,3,4}. Eine qualitative Nachprüfung der früher nur am Beispiel der Verbindung (I) ausgeführten Reak-

tionen an den neuen Substanzen (II) und (III) hat jetzt gezeigt, dass letztere (wohl auf Grund sterischer Effekte) gegenüber (I) merklich geringere Reaktivität aufweisen und in ihrer Unempfindlichkeit gegen Hydrolyse bereits den reinen Siloxanen nahe stehen. Trotzdem erwies sich jedoch in allen Fällen die Si-O-Ge-Brücke als prinzipiell leichter heterolytisch spaltbar als die Si-O-Si-Brücke, wobei die Ge-O-Bindung gleichzeitig die empfindliche Stelle des Moleküls darstellte.

Unsere IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen haben diese aus qualitativen chemischen Befunden hergeleiteten Ergebnisse bestätigt und gesichert.

INFRAROTSPEKTREN

In der Tabelle 2 sind die einzelnen Banden der IR-Spektren der Verbindungen (I)–(VI) zusammengestellt und zugeordnet. Bei vergleichender Betrachtung dieser Werte ist innerhalb der Reihe (I)–(VI) eine beachtliche Konstanz analoger Frequenzen der Verbindungen festzustellen. Gleichzeitig entsprechen diese Daten, soweit sie sich auf die Schwingungen der Organosilyl- und -germylreste beziehen, grössenordnungs-

TABELLE 2
IR-SPEKTREN DER ALKYLGERMANOSILOXANE
Alle Werte in Wellenzahlen [cm^{-1}]

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	Zuordnung
2922	2922	2900	2932	2900	2922	ν_{as} CH ₃
2875	—	2841	2876	2841	2873	ν_{as} CH ₃
—	2836	2818	—	—	—	ν_g CH ₂
—	1470–1350	1470–1350	—	—	—	δ CH ₂
1402	1399	1401	1407	1398	1445	δ_{as} CH ₃
—	—	—	—	—	1408	δ_{as} CH ₃
1250	1244	—	1242	1247	1252	δ_s CH ₃
1242	—	1233	1242	1247	—	δ_s CH ₃
—	1020–960	1020–960	—	—	—	ν C–C
995	995	995	1002	1020	1020	ν_{as} SiOGe
—	—	—	952	948	949	ν_{as} SiOGe
836	836	—	836	838	842	ρ CH ₃ (Si)
754	749	—	750	752	757	ρ CH ₃ (Si)
817	—	822	803	803	—	ρ CH ₃ (Ge)
754	—	754	—	—	—	ρ CH ₃ (Ge)
—	—	740	—	—	—	ρ C ₂ H ₅ (Si)
—	—	(727)?	—	—	—	ρ C ₂ H ₅ (Si)
—	698	—	—	—	—	ρ C ₂ H ₅ (Ge)
676	676	—	680	685	690	ν_{as} C ₂ Si

mässig gut den analogen Werten der zu Grunde liegenden Organosiloxane und -germano-xane⁵. Die tatsächlich vorhandenen sehr feinen Unterschiede in den Deformations- und Pendelschwingungen dieser Reste bewegen sich grösstenteils innerhalb der Fehlergrenze der Messungen.

In der Valenzschwingung ν_{as} (Si–O–Ge) bei 995 cm^{-1} [für (I)–(III)] unterscheiden sich diese Verbindungen jedoch charakteristisch von jenen mit den Struktureinheiten Si–O–Si (mit 1060), Si–O–Sn (mit 980) und Si–O–Pb (mit 962 cm^{-1})⁴. Die gegenüber Si–O–Si starke Zunahme der Wellenlänge um etwa 65 cm^{-1} drückt

nicht nur die relativ grosse Massenzunahme bei der Substitution von Si gegen Ge aus, sondern trägt sicher zum Teil auch den veränderten Kraftkonstanten bzw. dem Winkel Si-O-Ge Rechnung. Genaue Aussagen über die auftretenden Änderungen des Bindungscharakters sind ohne vergleichende Intensitätsmessungen, die bisher wegen der relativ kleinen Unterschiede nicht verlässlich durchgeführt werden konnten, nicht möglich und erfordern noch IR-aufnahmen im Bereich höherer Wellenlängen und Ramanmessungen.

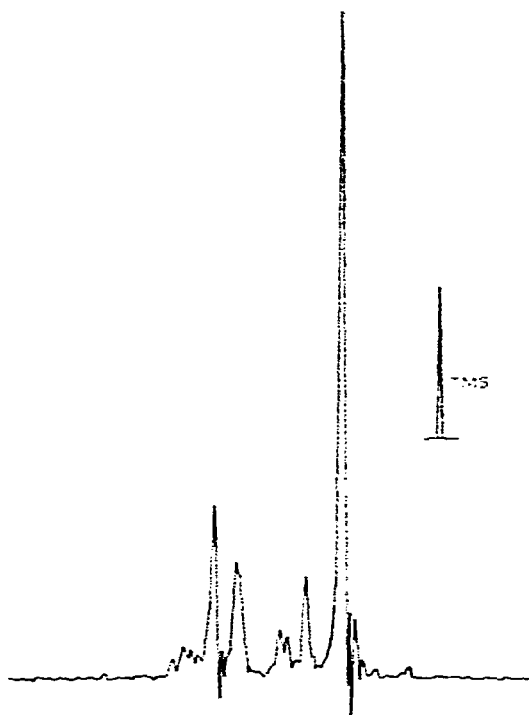


Fig. 2. NMR-spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{GeOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Wird das an der Bindung Si-O-Ge beteiligte Germaniumatom gleichzeitig auch in andere Si-O-Ge-systeme einbezogen [(IV)-(VI)], so wird die ν_{as} (Si-O-Ge)-bande durch Kopplungsvorgänge entsprechend den neuen Symmetrieverhältnissen aufgespalten und die intensivste Teilbande wird nach höheren Wellenlängen verschoben (Tabelle 2).

NMR-SPEKTREN

Die Daten der Chemischen Verschiebung und die Kopplungskonstanten der ^1H -NMR-spektren der Verbindungen (I)-(VI) sind in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben. Daneben sind dort die entsprechenden Werte einiger wichtiger Vergleichssubstanzen mit aufgeführt worden⁵⁻¹⁰. Die jeweilige Zahl von Protonensignalen und deren Integraiverhältnisse bewiesen für alle untersuchten Verbindungen eindeutig deren Zusammensetzung und ihre befriedigende Reinheit, wie das schon bei den IR-spektren der Fall gewesen war. Die Verbindungen (I), (IV) und (V) wiesen dementsprechend je zwei Signale mit den Flächenverhältnissen 1:1, 1:3 und 1:9 auf, Ver-

bindung (VI) zeigte im Spektrum nur eine intensive scharfe Linie. Für (II) und (III) wurden erwartungsgemäss Spektren mit je einem scharfen Singulett für die Methylgruppen und je einem A_3B_2 -multiplett für die Äthylgruppen registriert.

Bei den scharfen Methylsingulettsignalen wurden in allen Fällen darüberhinaus kleine, symmetrisch zum Hauptsignal angeordnete Satellitenbanden beobachtet, die durch die Spin-Spin-wechselwirkung der Protonen mit den ^{13}C -isotopen entstehen. Die zugehörigen Kopplungskonstanten haben wir, soweit es die Intensitätsverhältnisse zulassen (natürliche Häufigkeit von ^{13}C ist 1.03 %), gemessen (Tabelle 3). Alle

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER ALKYLGERMANOSILOXANE (I), (IV), (V) UND (VI) UND EINIGER VERGLEICHSSUBSTANZEN

Alle Daten in Hz bei einer Gerätekonstante von 60 MHz. Negative δ -Werte geben eine Lage bei niedrigeren Feldern gegen TMS an.

Nr.	Formel	Ge		Si		
		δ	$J(\text{H}^{13}\text{C})$	δ	$J(\text{H}^{13}\text{C})$	$J(\text{H}^{13}\text{C}-\text{Si})$
—	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}^6$	-7.65	125.0	—	—	—
—	$(\text{CH}_3)_3\text{GeOGe}(\text{CH}_3)_3^5$	-18.5	126.5	—	—	—
—	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	—	—	-0.0	118.5	6.78
—	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	—	—	-3.5	118.0	6.86
(I)	$(\text{CH}_3)_3\text{GeOSi}(\text{CH}_3)_3$	-21.0	126.0	0.0	117.8	6.80
(IV)	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$	-29.0	—	-3.5	117.5	—
(V)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_2\text{GeCH}_3$	-36.2	—	-5.7	118.5	—
(VI)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_2\text{Ge}^7$	—	—	-8.3	119.0	—

Signale von an Silicium gebundenen Methylprotonen werden zusätzlich von weiteren Satelliten begleitet, die durch den Kopplungsvorgang $\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ entstehen. Die genaue Bestimmung der sehr kleinen zugehörigen Kopplungskonstante $J(\text{H}-\text{C}-\text{Si})$ gelingt nur bei hoher Auflösung der Spektren und wurde vorläufig nur für (I) durchgeführt¹¹.

Die Werte für δ und $J(\text{H}-^{13}\text{C})$ bzw. $J(\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ des Hexamethylgermanosiloxans (I), zeigen beim Vergleich mit den Daten von Hexamethyldisiloxan und Hexamethyldigermoxan typische Veränderungen. Dabei lässt sich an allen drei Grössen übereinstimmend zeigen, dass bei der Substitution eines Si-atoms im Disiloxan (oder eines Ge-atoms im Digermoxan) gegen Ge bzw. Si die Bindungselektronen der Sauerstoffbrücke in Richtung auf das Silicium hin verschoben werden. Die daraus resultierende steigende Polarität der Ge-O-Bindung und der zunehmende π -bindungsanteil der Si-O-Bindung machen sich nicht nur in den chemischen Verschiebungen bemerkbar, sondern auch in den Kopplungskonstanten, die für die Ge-valenzen höheren, für die Si-valenzen niedrigeren s-charakter anzeigen¹²⁻¹⁵. Gleichartige Verschiebungen sind dann bei den Stanno- und Plumbosiloxanen in steigendem Masse zu beobachten^{10, 11}.

Bei den homologen Germanosiloxanen (IV)-(VI) wird der beschriebene Effekt in zunehmendem Masse durch die, auf Grund der steigenden Zahl von Sauerstoffliganden am Germanium, steigende Elektronegativität dieses Elements kompensiert, sodass die δ -Werte der Silylreste wieder nach negativen Werten verschoben werden.

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER ALKYLGERMANOSILOXANE (II) UND (III) UND EINIGER VERGLEICHSSUBSTANZEN

Alle Daten in Hz bei 60 MHz, negative δ -Werte geben die Signallage bei niedrigeren Feldern gegen TMS an.

Nr.	Formel	Ge				Si			
		δ_{CH_3}	δ_{CH_2}	J_{HCCH}	$\Delta\delta$	δ_{CH_3}	δ_{CH_2}	J_{HCCH}	$\Delta\delta$
—	$(C_2H_5)_4Ge^8$	-60.5	-42.0	~ 8.0	18.5	—	—	—	—
—	$(C_2H_5)_4Si^9$	—	—	—	—	-56.0	-30.0	~ 8.0	26.0
—	$(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3^{11}$	—	—	—	—	-57.0	-32.8	~ 8.0	24.2
(II)	$(C_2H_5)_3GeOSi(CH_3)_3^{*,**}$	-63.0	-50.7	~ 8.0	12.3	0.0	—	—	—
(III)	$(CH_3)_3GeOSi(C_2H_5)_3^{***}$	-24.5	—	—	—	-59.3	-31.8	~ 8.0	27.3

* Vgl. Fig. 1.

** Eine Computerberechnung für ein A_3B_2 -problem mit $J/\delta=0.65$ wurde bereits früher durchgeführt¹⁷.

*** Vgl. Fig. 2, 3.

In noch höherem Masse ist dieser Vorgang an den δ -Werten der CH_3 -gruppen am Germanium ausgeprägt.

Die in den Spektren des (II) und (III) enthaltenen Singulettensignale decken sich in ihren Werten der chemischen Verschiebung gut mit denen der Verbindung (I) und lassen analoge Bindungsverhältnisse vermuten. Eine vollständige Analyse der besonders aufschlussreichen A_3B_2 -multipletts der Äthylgruppen (Fig. 1 und 2) konnte diese Annahme befriedigend bestätigen. Durch Anwendung der Corio'schen Vergleichstabellen¹⁷ für A_3B_2 -systeme und des Verfahrens zur Bestimmung der internen Verschiebungsdifferenz der Methyl- und Methylenprotonen $\Delta\delta$ nach Narasimhan und Rogers¹⁸ war für beide Spektren eine Berechnung der zugehörigen chemischen Verschiebungen aller enthaltenen Protonen möglich. Diese Ergebnisse wurden anschliessend durch unabhängige Computer-berechnungen sichergestellt (Fig. 3). Auch

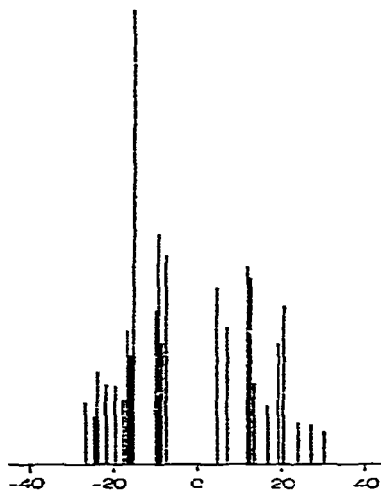


Fig. 3

die Annahme einer Kopplungskonstante $J(\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H})$ von 8.0 Hz war damit als gut zutreffend bestätigt.

Die erhaltenen δ -Werte der Verbindung (II) zeigen beim Vergleich mit denen des Tetraäthylgermans die erwartete starke negative Verschiebung von δ_{CH_2} bei annähernder Konstanz von δ_{CH_3} . Der sich dabei stark verringernde Wert von $\Delta\delta = \delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}$ verursacht die beobachtete starke Kontraktion des A_3B_2 -multipletts. Umgekehrt bleiben die δ -Werte der Verbindung (III) im Vergleich mit denen des Tetraäthylsilans und Hexaäthylidisiloxans praktisch konstant und kennzeichnen damit die Kompensation der entgegengesetzt wirkenden Effekte Elektronegativität und $d_{\pi p-\pi}$ "back-donation" bzw. Rehybridisierung^{8,11,19}. Bezeichnenderweise liegt der δ_{CH_2} -wert in (III) etwas höher als in $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, jedoch ist diese Differenz hier überraschend gering. Die Änderung des δ_{CH_3} aber entspricht recht gut der des Übergangs $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge} \rightarrow (\text{II})$.

Sämtliche hier diskutierten Ergebnisse lassen sich nur dann plausibel begründen, wenn dem Germanium eine gegenüber dem Silicium *geringere* Elektronegativität zugeschrieben wird. Damit sind die aus anderen NMR-daten hergeleiteten Elektronegativitätsbeziehungen²⁰ (mit $\text{Ge} > \text{Si}$) abermals²¹⁻²³ sehr in Frage gestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der Alkylgermanosiloxane

Zur Beschreibung der präparativen Versuche genügt folgende allgemeine Arbeitsvorschrift, die zusammen mit der Tabelle 5 die Darstellung der Verbindungen (I)–(VI) ermöglicht. Die Eigenschaften und Analysen der Substanzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 5
ANSÄTZE UND AUSBEUTEN DER DARSTELLUNGEN DER ALKYLGERMANOSILOXANE
(II), (III), (V) UND (VI)

Nr.	Alkylsilanolat (Formel)			Alkylhalogengerman (Formel)			Produkt (Formel)	
	(g)	(Mol)	Lös.m. (ml)	(g)	(Mol)	Lös.m. (ml)	(g)	% d. Th.
(II)	NaOSi(CH ₃) ₃ 2.3	0.02	(Äther) 20.0	(C ₂ H ₅) ₃ GeBr 4.9	0.02	(Äther) 30.0	(CH ₃) ₃ SiOGe(C ₂ H ₅) ₃ 3.92	77
(III)	NaOSi(C ₂ H ₅) ₃ 1.38	0.01	(Äther) 10.0	(CH ₃) ₃ GeCl 1.53	0.01	(Äther) 10.0	(C ₂ H ₅) ₃ SiOGe(CH ₃) ₃ 1.94	78.2
(V)	LiOSi(CH ₃) ₃ 6.0	0.062	(Äther) 30.0	CH ₃ GeCl ₃ 4.0	0.021	(Äther) 20.0	[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ GeCH ₃ 4.90	69.0
(VI)	LiOSi(CH ₃) ₃ 4.6	0.048	(Äther) 20.0	GeCl ₄ 2.85	0.012	(Äther) 20.0	[(CH ₃) ₃ SiO] ₄ Ge 4.2	81.3

Vorschrift. In einem Zweihalsschliffkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wird die benötigte Menge eines Alkylhalogengermans in der angegebenen Menge Lösungsmittel gelöst (Tabelle 5) und unter magnetischem Rühren langsam mit der zugehörigen Menge an Alkylsilanolat, ebenfalls gelöst im organischen Lösungsmittel, versetzt. Es bildet sich meist rasch ein weisser Niederschlag von Alkalihalogenid,

der nach Beendigung der Reaktion durch zweistündiges Rückflusskochen unter Feuchtigkeitsausschluss abfiltriert werden kann. Auch während der Reaktion wird jede Feuchtigkeit durch Trockenrohre auf Rückflusskühler und Tropftrichter sicher ausgeschlossen. Das Filtrat wird zuerst bei Normaldruck, später im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Produkt durch Destillation bzw. Vakuumdestillation (Tabelle 1) gereinigt.

2. IR-spektren

Die Verbindungen (I)–(VI) wurden als Flüssigkeitsfilme unter Feuchtigkeitsausschluss zwischen Natriumchloridplatten gebracht und in einem Perkin-Elmer-Infracord-gerät vermessen. Es gelten die für dieses Gerät üblichen Fehlergrenzen.

3. NMR-spektren

Die NMR-spektren wurden mit einem Varian A 60-spektrometer (60 MHz) in 5–10 %igen Lösungen in reinem CCl_4 gegen Tetramethylsilan als internem Standard vermessen. Lösungsmittelleffekte treten unterhalb der Konzentration von 5 % praktisch nicht mehr auf, sodass die gemessenen Shiftwerte in guter Näherung denen bei unendlicher Verdünnung entsprechen. Die Fehlergrenzen sind für δ und $J(\text{H}-^{13}\text{C})$ jeweils ± 1 Hz, für $J(\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ durch maximale Spreizung der Signale und Fehlerrechnung über mehrere Messung ± 0.05 Hz.

DANK

Herrn Professor Dr. MAX SCHMIDT sind wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Gleichfalls danken wir dem NMR-laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München unter Prof. Dr. E. O. FISCHER und Priv. Doz. Dr. H. P. FRITZ für die Erlaubnis zur Ausführung unserer Messungen am dortigen Gerät. Herrn Dipl.-Chem. C. KREITER danken wir für die Programmierung der Computer-berechnungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Alkalitrialkylsilanolaten mit Alkylhalogengermanen wurden die neuen Verbindungen der Formeln $(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{GeCH}_3$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Ge}$ als Modellsubstanzen für chemische und spektroskopische Untersuchungen synthetisiert. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen werden beschrieben und ihre IR- und NMR-spektren zugeordnet und diskutiert.

SUMMARY

For the purpose of systematic investigations on the chemical and spectroscopic properties of alkylgermanosiloxanes the compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{GeCH}_3$, and $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Ge}$ were synthesized from alkali trialkylsilanolates and alkylhalogermanes in high yields. IR and NMR spectra are reported, assigned and discussed.

LITERATUR

- 1 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1138; 94 (1961) 1349; 94 (1961) 2137.
- 2 M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR UND I. RUIDISCH, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 408.
- 3 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 589.
- 4 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2963; H. SCHMIDBAUR UND H. HUSSEK, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 244, 257.
- 5 M. SCHMIDT UND I. RUIDISCH, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 311 (1961) 331.
- 6 M. P. BROWN UND D. E. WEBSTER, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 698.
- 7 H. SCHMIDBAUR, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
- 8 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5883.
- 9 B. R. MCGARVEY UND G. SLOMP, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1586.
- 10 H. SCHMIDBAUR UND H. HUSSEK, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 244.
- 11 H. SCHMIDBAUR, in Vorbereitung.
- 12 M. KARPLUS UND D. H. ANDERSON, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 6.
- 13 J. N. SHOOLERY, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1427.
- 14 N. MÜLLER UND D. E. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 768, 1471.
- 15 C. JUAN UND H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2198.
- 16 G. KLOSE, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 9 (1962) 262.
- 17 P. L. CORIO, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 363.
- 18 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1962) 5883.
- 19 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1069.
- 20 A. L. ALLRED UND E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269. A. L. ALLRED, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17 (1961) 215.
- 21 R. S. DRAGO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15 (1960) 237.
- 22 R. W. BOTT, C. EABORN, K. S. PANDE UND T. W. SWADDLE, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1217.
- 23 T. N. SRIVASTAVA UND M. ONYSCHUK, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1244.

J. Organometal. Chem., 1 (1964) 235-243