

M. J. SELWYN, Cambridge: Ein Gerät zur gleichzeitigen Erzeugung mehrerer konstanter Temperaturen.

Ein waagerechter Stab aus Messingstücken, die durch 1,5 mm dicke Kunststoffplatten geringer Wärmeleitfähigkeit untereinander verbunden sind, taucht mit seinen Enden in zwei Bäder unterschiedlicher aber konstanter Temperatur. In die Messingteile des Stabes sind Löcher gebohrt, die Reagentgläser aufnehmen können. Um einen guten Wärmeübergang zwischen Metall und Glas zu gewährleisten, enthalten die Löcher etwas Wasser. Auf dem Stab liegt ein 5 cm dicker Bakelit-Block, das ganze Gerät (einschließlich der thermokontanten Bäder) stellt man in einen wärmeisolierten Behälter. Mit zwei Bädern von 0 und 50 °C kann man im Stab 11 Temperaturen erhalten, die auf 0,5 °C konstant bleiben, solange sich die Raumtemperatur nicht um mehr als 8 °C ändert. [VB 456]

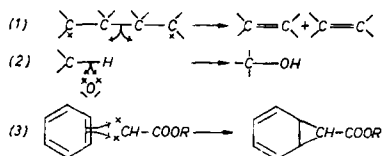
Chemisches Institut der Universität Bonn

am 7. Februar 1961

G. O. SCHENCK, Mülheim/Ruhr: Mehrzentren-Termination und Selektivität bei photochemischen und photosensibilisierten Reaktionen.

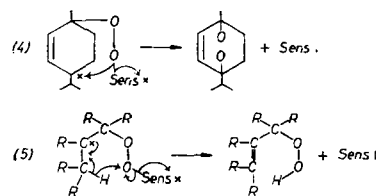
Der Abbruch der mono- und biradikalischen Reaktionssequenzen photochemischer Umwandlungen ist durch Kombination oder Disproportionierung sowie nach dem Prinzip der Mehrzentren-Termination möglich.

Außer bei der 1,4-Diradikalspaltung (1) finden sich radikalische Mehrzentrenprozesse bei folgenden Photoreaktionen: Hydrolyse der Chloressigsäure, Hydrolyse und Akoholyse von Ketonen, Re-

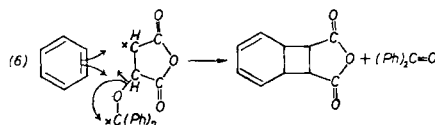


aktionen von Azodicarbonsäureestern mit Wasser oder Alkoholen, substituierende Addition von O-Atomen an tert. C-H-Bindungen (2). Entsprechendes Verhalten zeigt das Methylendiradikal (z. B. 3).

Bei der rein biradikalischen, photosensibilisierten O₂-Übertragung verlaufen Produktbildung und Regeneration des Sensibilisators im Übergangszustand der Mehrzentren-Termination. Aus den hierfür nötigen Anordnungen ergeben sich charakteristische Selektionsmerkmale (4) (5).



Rein biradikalischer Sensibilisierungsmechanismus wurde auch bei sensibilisierten Photoaktivierungen potentiell dienophiler Verbindungen gefunden. Diese können entweder Cyclobutan-Synthesen eingehen oder Diels-Alder-Addukte bilden. Besonders glatt verläuft die trans-Dimerisation des Dimethylmaleinsäureanhydrids. Es bildet mit Furan überwiegend das Cyclobutan-Addukt. Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen geben mit photoaktiviertem Maleinsäureanhydrid die gleichen Diels-Alder-Addukte wie thermisch. Acetylendicarbonsäureester ließ sich photochemisch an Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen, Benzol, Furan-Derivate etc. addieren. Naphthalin und photoaktiviertes Maleinsäureanhydrid bildeten neben dem 1,4-Diels-Alder-Addukt ein Cyclobutan-Derivat. Eine Variante dieser photosensibilisierten Additionen ist die



von zwei Molekeln Maleinsäureanhydrid an Benzolderivate, welche die Ausbildung eines 4-Ringes und eines 6-Ringes in derselben Molekel vereinigt. Die durch die Resonanzenergie des Benzolsystems bedingte Energiebarriere, die der ersten Addition von Maleinsäureanhydrid entgegensteht, wird durch eine Mehrzentren-Termination der Art (6) überwunden. [VB 459]

Rundschau

Die Rotation um die B-N-Bindung in Aminoboranen ist gehindert, wie G. E. Ryschkewitsch et al. durch Protonenresonanzmessung am Methylphenylamino-dimethylboran, C₆H₅-N(CH₃)₂-B(CH₃)₂, fanden. Bei Zimmertemperatur sind die beiden B-Methylgruppen magnetisch nicht äquivalent; sie werden erst oberhalb 100 °C gleichwertig, d. h. die Rotation um die B-N-Bindung ist dann frei. Die Energieschwelle für die Rotation wird zu 15 ± 3 kcal/Mol, die Lebensdauer der einzelnen Molekülzustände bei 100 °C zu etwa 10⁻² sec abgeschätzt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1010 [1961]). -Ko. (Rd 699)

Präzise Leitfähigkeitsmessungen von HCl in wässrigen und alkoholischen Lösungen führten V. J. Shiner jr. und B. L. Murr jr. aus. Die Äquivalentleitfähigkeit des HCl wurde dabei zu 426,23 bestimmt, während die besten Literaturwerte bei 426,16 (Schelowski) und 426,27 (Saxton und Langer) liegen. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von Alkylchloriden wurde eine neue konduktometrische Methode entwickelt. Sie erlaubt es, eine Genauigkeit von 0,03 % zu erreichen. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 20 R, 52). -Hö. (Rd 694)

Poly-phthalocyanylsiloxan (I) entsteht durch thermische Dehydratisierung von Dihydroxysilicium-phthalocyanin¹⁾, wie J. E. Owen, R. D. Joyner und M. E. Keney fanden. I ist bei 520 °C im Vakuum mehrere Stunden stabil; oberhalb 550 °C wird es zersetzt. Das Polymerskelett besteht aus gestreckten Si-O-Ketten. Die oktaedrisch koordinierten Silicium-Atome sind von den senkrecht zur Kettenrichtung stehenden Phthalocyanin-Molekülen umgeben. Als niedrigstes Glied der Polymer-Reihe konnte das Disiloxan HO-Si(Pc)-O-Si(Pc)-OH (Pc = Phthalocyanyl-Rest) gefaßt werden. Auch aluminium-haltige, oberhalb 500 °C sublimierbare, niedermolekulare Verbindungen wie (Pc)Al-O-Si(Pc)-O-Al(Pc) wurden dargestellt. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 17 M, 47). -Ko. (Rd 700)

¹⁾ R. D. Joyner et al., J. Inorg. nucl. Chem. 15, 388 [1960]; vgl. Angew. Chem. 73, 223 [1961].

Organo-hydrido-ruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexe, die ersten σ-Organohydrid-Komplexe von Schwermetallen, stellten J. Chatt und G. Hayler dar. Setzt man die oktaedrischen Komplexe cis- oder trans-[MeCl₂(Chel)₂] (Me = Ru, Os; Chel = R₂P-(CH₂)_n-PR₂ mit n = 1 oder 2, R = C₆H₅, oder n = 2, R = CH₃) mit Alkyl- oder Aryllithium oder mit Trialkylaluminium um, so erhält man Verbindungen vom Typ cis- oder trans-[MeXY(Chel)₂] (X = Halogen, Alkyl oder Aryl; Y = Alkyl oder Aryl). Diese sind thermisch überraschend stabil. Reduziert man die Monohalogen-Komplexe mit LiAlH₄, so entstehen Organohydrid-Komplexe vom Typ [MeHY(Chel)₂]. Sie sind bei Ausschluß von Luft thermisch stabil und liefern mit Halogenwasserstoff unter H₂-Entwicklung die Halogen-organo-Komplexe zurück. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 26 M, 71). -Ko. (Rd 705)

Die direkte Synthese von Organosilanen aus Silicaten oder amorphem SiO₂ durch Einwirkung von Alkyl-aluminiumhalogeniden gelingt nach R. C. Anderson und G. J. Sleddon bei 200 bis 300 °C. In offenen Systemen entstehen Tetraalkylsilane, in geschlossenen Systemen Alkyl-halogensilane als Hauptprodukte. Die Ausbeuten



betragen mit Methyl- und Äthyl-aluminiumchloriden und -bromiden 70 bis 80 %. Als Primärprodukt entstehen nach der idealisierten Gl. (1) stets Tetraalkylsilane. Diese können im geschlossenen System mit einem Aluminiumhalogenid an der SiO₂-Oberfläche zu Alkyl-halogensilanen weiter reagieren. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 2 M, 7). -Ko. (Rd 698)

Ein Katalysatorsystem zur Darstellung von Silanen aus Olefinen und Siliciumhydriden fand B. A. Bluestein. Es besteht aus Tributyl-amin, Tetramethyl-äthylendiamin und Kupfer(I)-chlorid (Molverhältnis 17:7:20). Dieses Gemisch katalysiert die Reaktion

