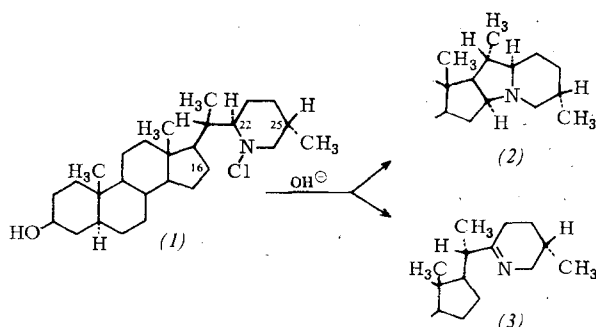


Über die ungewöhnliche Cyclisierung eines N-Chlor-steroidamins [1]

Von Dr. G. Adam und Dr. habil. K. Schreiber

Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Beim Versuch, aus (22*R*,25*S*)-N-Chlor-22.26-imino-5 α -cholestan-3 β -ol (1) [2] durch Erhitzen (75 min) mit 5-proz. methanolischer Kalilauge unter HCl-Abspaltung das cyclische Azomethin (3) darzustellen, erhielten wir in 57-proz. Ausbeute das *Solanum*-Steroidalkaloid Demissidin (2), Fp = 218 bis 220 °C, $[\alpha]_D^{25} = +26,9^\circ$. Durch sorgfältige Chromatographie des Reaktionsproduktes an Al₂O₃ ließen sich neben



(2) und 24 % entchlortem Ausgangsmaterial 3,5 % der gewünschten $\Delta^{22(N)}$ -ungesättigten Verbindung (3), Fp = 190 bis 193 °C, $[\alpha]_D^{25} = -40,6^\circ$, IR-Bande bei 1661 cm⁻¹, gewinnen. Im Gegensatz dazu liefert das (22*S*,25*R*)-Stereoisomere von (1) unter den gleichen Bedingungen 60 % des erwarteten (25*R*)-Azomethins, jedoch kein Solanidan [3].

Für die Bildung von (2) aus (1) muß eine direkte HCl-Abspaltung unter Beteiligung der nicht aktivierten CH-Bindung an C-16 angenommen werden. Die Ursache für diesen anomalen Octahydropyrrocolin-Ringschluß dürfte in einer besonders günstigen sterischen Anordnung der an der Reaktion beteiligten Zentren und in der Stabilität des gebildeten (22*R*,25*S*)-Solanidan-Gerüsts zu suchen sein.

Eingegangen am 9. März 1964 [Z 692]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] *Solanum*-Alkaloide, 42. Mitteilung. — 41. Mitteilung: K. Schreiber u. G. Adam, Chem. Ber., im Druck.

[2] G. Adam u. K. Schreiber, Tetrahedron, im Druck.

[3] K. Schreiber u. G. Adam, Tetrahedron, im Druck.

Strahlenchemische Hydroxylierung phenolischer Verbindungen

Von Dr. F. Merger und Dipl.-Chem. D. Gräßlin

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Wir fanden, daß Gallussäure und andere Phenolcarbonsäuren bei Raumtemperatur in Wasser unter Einwirkung von ⁶⁰Co- γ -Strahlen mit guten Ausbeuten (präparative Anwendung) hydroxyliert werden. Die Hydroxylierung erfolgt mit überraschender Selektivität in o-Stellung zu vorhandenen Hydroxylgruppen und verläuft in Gegenwart von O₂ rascher als bei Sauerstoff-Ausschluß. m-Dihydroxybenzoesäuren werden besonders leicht zwischen den beiden Hydroxylgruppen hydroxyliert.

Wir gewannen z. B. durch Bestrahlen einer 1-proz., mit Sauerstoff gesättigten wäßrigen Lösung von Gallussäure (Dosisleistung der ⁶⁰Co- γ -Quelle 4,06·10⁵ r/h, Bestrahlungszeit

300 h) Tetrahydroxybenzoesäure mit 52,8 % Ausbeute und G = 0,22 [*]. (Abtrennung von der restlichen Gallussäure durch fraktionierte Kristallisation und präparative Chromatographie.) Die G-Werte für andere Phenolcarbonsäuren liegen z. T. beträchtlich höher.

Erheblich schneller als Phenolcarbonsäuren werden Nitrophenole hydroxyliert. p-Nitrophenol liefert 4-Nitrobrenzcatechin, und 5-Nitropyrogallol ergibt (ebenso wie 4-Nitropyrogallol) das bislang nicht bekannte Tetrahydroxynitrobenzol (G = 1,41).

Eingegangen am 20. Juli 1964 [Z 789]

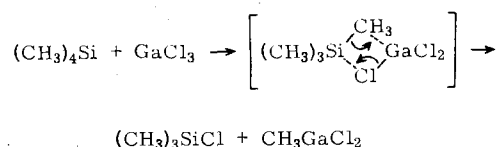
[*] G = Zahl der gebildeten Moleküle pro 100 eV.

Ein einfacher Weg zu Organogalliumverbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und
Dipl.-Chem. W. Findeiss

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

Tetramethylsilan reagiert schon wenig oberhalb Raumtemperatur mit wasserfreiem Galliumtrichlorid zu Trimethylchlorosilan und Methylgalliumdichlorid:



Einfache Reaktionsführung und hohe Ausbeuten (>90 %) machen diese Umsetzung zur besten Methode zur Darstellung von Organogalliumdihalogeniden. In gleicher Weise entstehen aus Tetraäthylsilan und GaCl₃ Triäthylchlorosilan und Äthylgalliumdichlorid.

CH₃GaCl₂

Fp = 75–76 °C [2,3].

Sublimationstemperatur: 70 °C/1 Torr.

Molgewicht: 314 (ber. für Dimer: 311,34).

NMR: $\delta = -48,0$ Hz [4].

IR [5]: 2881 cm⁻¹(m), 2870 cm⁻¹(Sch) [ν CH];
1263 cm⁻¹(m), 1210 cm⁻¹(sw) [δ CH₃];
837 cm⁻¹(Sch), 813 cm⁻¹(Sch), 751 cm⁻¹(sst) [ρ CH₃].

C₂H₅GaCl₂

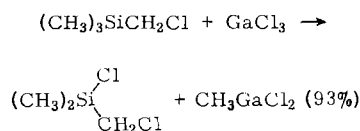
Fp = 44 °C, Kp = 64 °C/1 Torr.

Molgewicht: 346 (ber. für Dimer: 339,39).

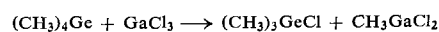
NMR: A₃B₂-Multiplett mit $\delta_{\text{CH}_3} = -79,0$ Hz, $\delta_{\text{CH}_2} = -82,3$ Hz und J_{HCCH} ca. 8,0 Hz [4].

IR [5]: 2959 cm⁻¹(sst), 2915 cm⁻¹(Sch), 2874 cm⁻¹(st) [ν CH];
1462 cm⁻¹(st), 1418 cm⁻¹(m), 1383 cm⁻¹(m) [δ CH₃, CH₂];
1205 cm⁻¹(m), 1012 cm⁻¹(sst), 966 cm⁻¹(m), 952 cm⁻¹(m) [ν C—C, ρ CH₃];
752 cm⁻¹(sw), 669 (sst) [ρ CH₂].

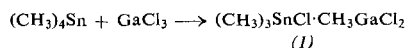
Bei Gegenwart negativierender Substituenten am Kohlenstoff wechseln die unsubstituierten Alkylreste bevorzugt ihre Stellung:



Entsprechend wird Galliumtrichlorid von Tetramethylgerman bei noch milderen Bedingungen (< 20 °C) vollständig in Methylgalliumdichlorid übergeführt (Ausbeute: 91 %):



Tetramethylzinn reagiert schon bei 0 °C deutlich exotherm mit GaCl₃, wobei (CH₃)₃SnCl und CH₃GaCl₂ in Form einer Koordinationsverbindung (1) anfallen.



(1) kann auch aus Trimethylchlorstannan und Methylgalliumdichlorid synthetisiert werden [1]. Bei der Destillation von (1) gehen beide Komponenten gemeinsam über, und die Bruttozusammensetzung verschiebt sich nur wenig zugunsten von CH₃GaCl₂.

Indiumtrichlorid reagiert selbst bei 220 °C nicht mit Tetramethylsilan. Ab 200 °C entsteht mit Tetramethylgerman wenig (CH₃)₃GeCl. CH₃InCl₂ ist bei diesen Temperaturen nicht mehr stabil.

Eingegangen am 28. Juli 1964 [Z 801]

[1] Über Komplexe von (CH₃)₃SnCl mit Aluminiumhalogeniden vgl. W. P. Neumann, Angew. Chem. 75, 225 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 165 (1963).

[2] Anderslautende Angaben (G. E. Coates: Organometallic Compounds. Methuen, London 1960) konnten wir nicht bestätigen.

[3] C. A. Kraus u. F. E. Toonder, Proc. nat. Acad. Sci. USA 19, 302 (1933).

[4] Varian A 60, 60 MHz, CCl₄-Lösungen, 35 °C, Tetramethylsilan als innerer Standard.

[5] Perkin-Elmer 221, Schmelze der Reinsubstanz. — Sch = Schulter, sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sw = schwach.

Alkalidoppelsilanolate

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und Susanne Waldmann

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

Die Alkalitrimethylsilanolate MOSi(CH₃)₃ (M = Li, Na, K, Rb und Cs) sind eine Verbindungsklasse mit ungewöhnlichen Eigenschaften und problematischen Strukturverhältnissen [1,2]. Wir haben jetzt gefunden, daß die Silanolate untereinander komplexe Verbindungen der Zusammensetzung M¹{M²[OSi(CH₃)₃]₂} bilden.

		Fp [°C]	NMR [Hz] [3]		
			δ	J(1H-13C)	J(1H-C-29Si)
(1)	Na{Li[OSi(CH ₃) ₃] ₂ }	232–235	–2,75	116	6,45
(2)	K{Li[OSi(CH ₃) ₃] ₂ }	258–260	+3,20	115,5	6,35
(3)	K{Na[OSi(CH ₃) ₃] ₂ }	235–237	+3,00	114,5	6,40

Kaliumtrimethylsilanolat ist in organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich [1,2]; es wird jedoch von Lösungen der Lithium- und Natriumsilanolate praktisch momentan gelöst. Aus den klaren Lösungen können durch vorsichtiges Einengen die Doppelsilanolate (2) und (3) kristallisiert werden. (1) kristallisiert in reiner Form aus einer Lösung äquimolarer Mengen Lithium- und Natriumtrimethylsilanolat in Tetrachlorkohlenstoff.

Die strukturelle Identität beider Siloxyreste ergibt sich daraus, daß die NMR-Spektren von (1), (2) und (3) in CCl₄ nur ein scharfes Signal aufweisen, das von intensitätsschwachen ¹H-¹³C- und ¹H-C-²⁹Si-Satelliten begleitet wird [2,4]. Die IR-Spektren der Doppelsilanolate unterscheiden sich in allen

wichtigen Banden deutlich von denen der reinen Alkylsilanolate. Die spektroskopischen Ergebnisse lassen vermuten, daß in den Doppelsilanolaten die Siloxy-Sauerstoffatome abwechselnd zu den verschiedenen Alkaliatomen koordinativ gebunden sind. Dabei überwiegt der Einfluß des jeweils leichteren Alkalimetalls, so daß die Formulierung als M¹{M²[OSi(CH₃)₃]₂} angebracht ist.

Eingegangen am 28. Juli 1964 [Z 803]

[1] W. S. Tatlock u. E. G. Rochow, J. org. Chemistry 17, 1555 (1950).

[2] H. Schmidbaur, J. A. Perez-Garcia u. H. S. Arnold, Z. anorg. allg. Chem. 328, 105 (1964). Der Schmelzpunkt von NaOSi(CH₃)₃ liegt entgegen bisherigen Angaben bei 265–267 °C.

[3] Varian A 60, 60 MHz, CCl₄-Lösungen, 35 °C, Tetramethylsilan als innerer Standard.

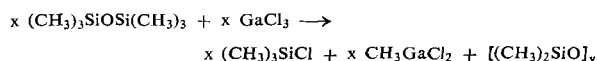
[4] H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 (1963).

Siloxanspaltung mit Galliumtrichlorid

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur
und Dipl.-Chem. W. Findeiss

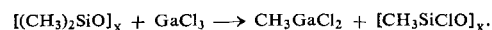
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

Hexamethyldisiloxan wird von Bor- und Aluminiumtrihalogeniden ausschließlich an der Si–O–Si-Brücke gespalten. Es entstehen Trimethylhalogensilan und Trimethylsiloxylbor- bzw. -aluminiumhalogenide [1,2]. Bei der Spaltung mit Galliumtrichlorid tritt zusätzlich eine Alkylierung des Galliums ein:



Die Ausbeuten an CH₃GaCl₂ liegen bei 85 %.

Auch Dimethylpolysiloxane werden von GaCl₃ – im Gegensatz zu den Reaktionen mit BCl₃ und AlCl₃ [3,4] – unter gleichzeitiger Umalkylierung gespalten:



Die Ausbeuten an Alkylgalliumhalogenid liegen hier ebenfalls über 85 %, so daß beide Reaktionen einfache Verfahren zur Monoalkylierung von Galliumtrihalogeniden sind [5].

Eine Di- oder Trialkylierung des Galliums wurde bisher nicht beobachtet. InCl₃ reagiert bis weit über 200 °C nicht mit Siloxanen.

Eingegangen am 28. Juli 1964 [Z 802]

[1] E. Wiberg u. U. Krüerke, Z. Naturforsch. 8b, 608 (1953); J. Emeleus u. M. Onyschuk, J. chem. Soc. (London) 1958, 604.

[2] M. G. Woronkow, B. N. Dolgow u. A. N. Dmitriewa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 84, 959 (1952); N. F. Orlow, ibid. 114, 1033 (1957); A. H. Cowley, F. S. Fairbrother u. N. Scott, J. chem. Soc. (London) 1959, 717; H. Schmidbaur, H. Hussek u. F. Schindler, Chem. Ber. 97, 255 (1964); M. Schmidt u. H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 (1962).

[3] P. A. McCusker u. Th. Ostlick, J. Amer. chem. Soc. 80, 1103 (1958); 81, 5550 (1959).

[4] K. A. Andrianow, Russian Chem. Rev. 1963 (5), 253; H. Schmidbaur u. W. Findeiss, unveröffentlicht.

[5] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, Angew. Chem. 76, 752 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, September 1964.