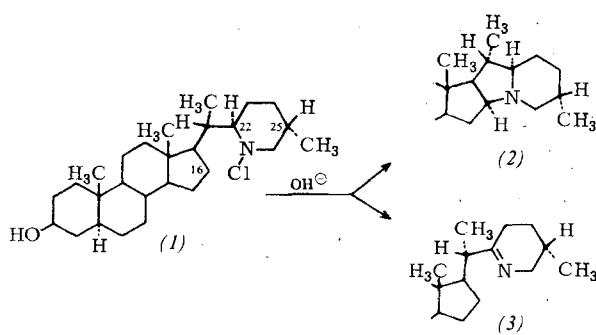


Über die ungewöhnliche Cyclisierung eines N-Chlor-steroidamins [1]

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

Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Beim Versuch, aus $(22R.25S)$ -N-Chlor-22,26-imino-5 α -cholest-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), $F_p = 218$ b.s. $220^\circ C$, $[\alpha]_D^{18} = +26,9^\circ$. Durch sorgfältige Chromatographie des Reaktionsproduktes an Al_2O_3 ließen sich neben



(2) und 24 % entchloriertem Ausgangsmaterial 3,5 % der gewünschten $\Delta^{22(N)}$ -ungesättigten Verbindung (3), $F_p = 190$ bis $193^\circ C$, $[\alpha]_D^{18} = -40,6^\circ$, IR-Bande bei 1661 cm^{-1} , gewonnen. Im Gegensatz dazu liefert das $(22S.25R)$ -Stereoisomere von (1) unter den gleichen Bedingungen 60 % des erwarteten (25R)-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 $(22R.25S)$ -Solanidan-Gerüstes 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 ^{60}Co - 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 O_2 rascher als bei Sauerstoff-Ausschluß. m-Dihydroxybenzoësäuren werden besonders leicht zwischen den beiden Hydroxylgruppen hydroxyliert.

Wir gewannen z. B. durch Bestrahlung einer 1-proz., mit Sauerstoff gesättigten wäßrigen Lösung von Gallussäure (Dosisleistung der ^{60}Co - γ -Quelle $4,06 \cdot 10^5$ r/h, Bestrahlungszeit

300 h) Tetrahydroxybenzoësäure 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]

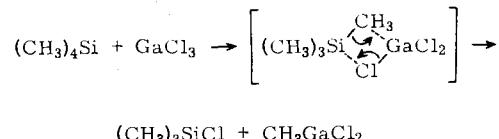
[*] G = Zahl der gebildeten Moleküle pro 100 eV.

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 $GaCl_3$ Triäthylchlorsilan und Äthylgalliumdichlorid.



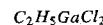
$F_p = 75$ – $76^\circ C$ [2,3].

Sublimationstemperatur: $70^\circ C/1$ 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_s CH₃];
 837 cm^{-1} (Sch), 813 cm^{-1} (Sch), 751 cm^{-1} (sst) [ρ CH₃].



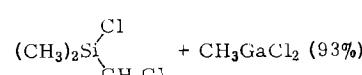
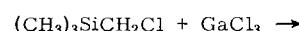
$F_p = 44^\circ C$, $K_p = 64^\circ C/1$ Torr.

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

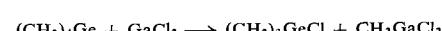
NMR: A_3B_2 -Multiplett mit $\delta_{CH_3} = -79,0$ Hz, $\delta_{CH_2} = -82,3$ Hz und J_{HCC} ca. 8,0 Hz [4].

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 cm^{-1} (sst) [ρ CH₂].

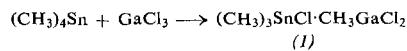
Bei Gegenwart negativierender Substituenten am Kohlenstoff wechseln die unsubstituierten Alkylreste bevorzugt ihre Stellung:



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



Tetramethylzinn reagiert schon bei 0 °C deutlich exotherm mit GaCl_3 , wobei $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} \cdot \text{CH}_3\text{GaCl}_2$ 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 CH_3GaCl_2 .

Indiumtrichlorid reagiert selbst bei 220 °C nicht mit Tetramethylsilan. Ab 200 °C entsteht mit Tetramethylgerman wenig $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$. CH_3InCl_2 ist bei diesen Temperaturen nicht mehr stabil.

Ein eingegangen am 28. Juli 1964 [Z 801]

[1] Über Komplexe von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ 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, CCl_4 -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 $\text{MOSi}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ 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 $\text{M}^1\{\text{M}^2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\}$ bilden.

		Fp [°C]	NMR [Hz] [3]		
			δ	$\text{J}^{(\text{H}-\text{C}-\text{C})}$	$\text{J}^{(\text{H}-\text{C}-\text{Si})}$
(1)	$\text{Na}[\text{Li}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2]$	232–235	–2,75	116	6,45
(2)	$\text{K}[\text{Li}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2]$	258–260	+3,20	115,5	6,35
(3)	$\text{K}[\text{Na}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2]$	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 CCl_4 nur ein scharfes Signal aufweisen, das von intensitätsschwachen $^{1\text{H}-13\text{C}}$ - und $^{1\text{H}-\text{C}-29\text{Si}}$ -Satelliten begleitet wird [2, 4]. Die IR-Spektren der Doppelsilanolate unterscheiden sich in allen

wichtigen Banden deutlich von denen der reinen Alkalisilanolate. Die spektroskopischen Ergebnisse lassen vermuten, daß in den Doppelsilanaten die Siloxy-Sauerstoffatome abwechselnd zu den verschiedenen Alkaliatomen koordinativ gebunden sind. Dabei überwiegt der Einfluß des jeweils leichteren Alkalimetalls, so daß die Formulierung als $\text{M}^1\{\text{M}^2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\}$ angebracht ist.

Ein 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 $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ liegt entgegen bisherigen Angaben bei 265–267 °C.

[3] Varian A 60, 60 MHz, CCl_4 -Lösungen, 35 °C, Tetramethylsilan als innerer Standard.

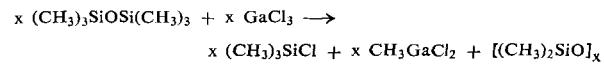
[4] H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 (1963).

Siloxanspaltung mit Galliumtrichlorid

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

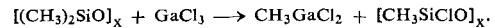
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

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



Die Ausbeuten an CH_3GaCl_2 liegen bei 85 %.

Auch Dimethylpolysiloxane werden von GaCl_3 – im Gegensatz zu den Reaktionen mit BCl_3 und AlCl_3 [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. InCl_3 reagiert bis weit über 200 °C nicht mit Siloxanen.

Ein eingegangen am 28. Juli 1964 [Z 802]

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

[2] M. G. Woronow, B. N. Dolgov 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. Ostwick, 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.