

Reduktion von Säurebromiden zu Aldehyden durch Bestrahlung in einem Wasserstoffdonator [1]

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Bei der Bestrahlung von Säurebromiden mit einer Hg-Niederdrucklampe wird die Acyl-Brom-Bindung homolytisch geöffnet. Da die Dissoziationsenergie der Acyl-H-Bindung ähnlich oder etwas größer als die der C-H-Bindung verschiedener H-Donatoren ist, bilden sich in deren Gegenwart Aldehyde. Der Wasserstoffdonator wird dehydriert oder bromiert: 30-stündige Bestrahlung von 0,2 Mol Benzoylbromid in 100 ml Diäthyläther mit einer Hg-Niederdrucklampe von 10 Watt Lichtemission bei der Linie 254 mμ führt zu Benzaldehyd (Ausbeute: 80 %). Bei der Belichtung von Acetylbromid in Cumol werden Acetaldehyd (Ausbeute: 25 %; als Dinitrophenylhydrazon bestimmt) und 2,3-Diphenyl-2,3-dimethylbutan, das Produkt der radikalischen Dehydrierung des Cumols, gebildet. Ohne Belichtung, aber in Gegenwart von Radikalbildnern, tritt die Reaktion nicht ein.

Bei der Belichtung von Valeroylbromid in Cyclohexan entstehen geringe Mengen n-Butylbromid (gaschromatisch nachgewiesen), die wohl durch Decarbonylierung des Valeroylradikals und anschließende Kombination mit Brom gebildet werden.

Eingegangen am 13. November 1964 [Z 874]

Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] 2. Mitteilung über Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten. — 1. Mitteilung: U. Schmidt u. K. H. Kabitzke, Angew. Chem. 76, 687 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 641 (1964).

Neue heterocyclische bor- und stickstoffhaltige Ringsysteme

Von Prof. Dr. F. Umland und Dipl.-Chem. C. Schleyerbach

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster und Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

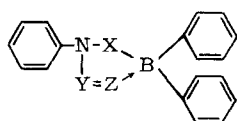
Uns gelang die Darstellung einer Reihe von fünfgliedrigen borhaltigen Heterocyclen mit einem bis vier N-Atomen im Ring:

(1), 1,1,3,4-Tetraphenyl-1-bora-2,5-dioxa-3-aza-4-cyclopenten, Fp=153 °C, aus N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin;

(2), 1,1,3-Triphenyl-1-bora-2,5-dioxa-3,4-diaza-4-cyclopenten [1], Fp=102 °C, aus N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin;

(3), 1,1,3,5-Tetraphenyl-1-bora-2-oxa-3,4,5-triaza-4-cyclopenten, Fp=139 °C (Zers.), aus 1,3-Diphenyl-3-hydroxytriazin [2];

(4), 1,1,3,5-Tetraphenyl-1-bora-2,3,4,5-tetraza-4-cyclopenten, Fp=130 °C (Zers.), aus 2,4-Diphenyltetrazen [3].



(1), X = O, Y = C₆H₅-C, Z = O

(2), X = O, Y = N, Z = O

(3), X = O, Y = N, Z = C₆H₅-N

(4), X = NH, Y = N, Z = C₆H₅-N

Diphenylborinsäure-aminoäthylester (®Flavognost) und äquimolare Mengen der genannten Ausgangssubstanzen werden, jede für sich, in möglichst wenig Äthanol oder Äthanol/Benzol (1:1) gelöst. Die Lösungen werden vereinigt, mit einigen Tropfen Eisessig versetzt und im Fall von (1) und (2) 30 min unter Rückfluß gekocht, im Fall von (3) und (4) kurz

zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren die Produkte aus. Sie werden aus den gleichen Lösungsmitteln, (3) und (4) besser aus Methanol, umkristallisiert. Wird zur Herstellung von (2) Cupferron (das Ammoniumsalz des N-Nitroso-N-phenylhydroxylamins) verwendet, muß etwas mehr als die äquimolare Menge Eisessig zugesetzt werden.

Alle vier Verbindungen sind gelb und an der Luft beständig. In Lösung nimmt die Beständigkeit in der Reihenfolge (1) > (2) > (3) > (4) ab. Mit wäßrigen Schwermetallsalzlösungen kann die Diphenylborylgruppe gegen Schwermetalle ausgetauscht werden. Da hierbei nur die Metallionen reagieren, die mit den zugrundeliegenden Chelatbildnern sehr stabile Chelate bilden, eignen sich die Verbindungen, besonders (1) und (2), als selektive analytische Reagentien.

Eingegangen am 14. Dezember 1964 [Z 887]

Ergänzt am 4. Januar 1965

[1] F. Umland u. D. Thierig, Z. analyt. Chem. 197, 151 (1963).

[2] N. C. Sogani u. S. C. Bhattacharya, Analytic. Chem. 28, 81 (1955).

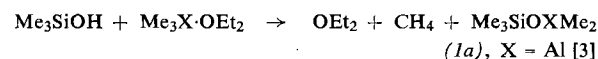
[3] A. Wohl, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1587 (1893).

Heterosiloxane und tert.-Butoxyverbindungen des Aluminiums, Galliums und Indiums

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

Im Anschluß an Untersuchungen über Alumosiloxane gelang es uns jetzt, Organoheterosiloxane mit Ga-O-Si- und In-O-Si-Struktureinheiten darzustellen [1, 2]. Die Ätherate von Trimethylgallium und -indium reagieren schon unterhalb Raumtemperatur rasch mit äquimolaren Mengen Trimethylsilanol unter Freisetzung von Methan und Bildung des gewünschten Gallo- bzw. Indosiloxans:

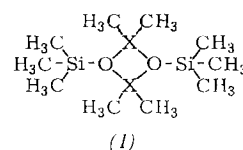


(1a), X = Al [3]

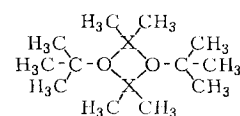
(1b), X = Ga

(Me = Methyl, Et = Äthyl) (1c), X = In

Die Ausbeuten sind in allen Fällen nahezu quantitativ. Die gegen Oxydation und Hydrolyse überraschend beständigen Verbindungen (1b) und (1c) treten wie (1a) ausschließlich dimer auf [3] und besitzen die Vierringstruktur (1) mit der wahrscheinlichen Symmetrie C_{2h}. IR- und NMR-Untersuchungen stützen diese Annahme.



(1)



(2a), X = Al

(2b), X = Ga

(2c), X = In

	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR [4]	
			δ CH ₃ Si(C)	δ CH ₃ X
(1a)	45,5	35/1 [a]	-12,0	+49,0
(1b)	16,5	34-35/3	- 5,0	+17,0
(1c)	16,0	57-58/3	- 0,8	+ 7,5
(2a)	40,0 [b]	45/1,5 [a]	-82,0	+46,0
(2b)	60,0 [b]	60/1,5 [a]	-73,5	+16,0
(2c)	90,0 [b]	70/1,5 [a]	-70,3	+ 8,7

[a] sublimiert; [b] wachsartig.

Mit wasserfreiem tert.-Butanol statt Trimethylsilanol entstehen die tert.-Butoxy-dimethylmetall-Verbindungen. Dieses Reaktionsprinzip war für andere Alkoholkomponenten schon früher angegeben worden [5, 6]. Es ist bemerkenswert, daß die Kohlenstoffverbindungen (2a)–(2c) trotz geringeren Molekulargewichts schwerer flüchtig sind (und höher schmelzen) als die zugehörigen Siliciumanaloga.

Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 883]

[1] Vgl. H. Schmidbaur u. W. Findeiss, *Angew. Chem.* 76, 753 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 696 (1964); H. Schmidbaur, J. A. Perez-Garcia u. H. Hussek, unveröffentlicht.

[2] Die einzige bisher bekannte Gallosiloxanverbindung war das Tris-trimethylsiloxy-gallium: H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 96, 2696 (1963).

[3] H. Schmidbaur, *J. organometal. Chem.* 1, 28 (1963); *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2336 (1963); H. Schmidbaur u. M. Schmidt, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1069 (1962).

[4] Varian A 60, 60 MHz. δ in Hz gegen Tetramethylsilan als inneren Standard, CCl_4 als Lösungsmittel.

[5] E. G. Hoffmann u. W. Tornau, *Angew. Chem.* 73, 578 (1961).

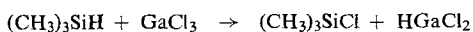
[6] G. E. Coates u. R. G. Hayter, *J. chem. Soc. (London)* 1953, 2519; G. E. Coates: *Organometallic Compounds*. Methuen, London 1960.

Synthese von Dichlorgallan HGaCl_2

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur,
Dipl.-Chem. W. Findeiss und cand. chem. E. Gast

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

Trimethylsilan reagiert bei -20°C mit äquimolaren Mengen Galliumtrichlorid unter ausschließlicher Bildung von Trimethylchlorasilan (Ausbeute 99,5 %) und reinem Dichlorgallan:



Beim Abpumpen des Chlorsilans bei -30°C hinterbleibt HGaCl_2 (Ausbeute ca. 95 %) in Form farbloser Kristalle, die in absolut trockenen Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan und Diäthyläther bei tiefen Temperaturen gut und ohne Zersetzung löslich sind [1].

Nach kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen ist die Verbindung wie GaCl_3 in Benzol dimer. Bei Raumtemperatur ist sie nur begrenzt beständig, rasche Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung tritt jedoch erst beim Schmelzpunkt (29°C) ein [2]. Erhitzen auf über 150°C führt zum quantitativen Zerfall in Wasserstoff und Galliumchlorogallanat („Galliumdichlorid“ GaCl_2):



Das IR-Spektrum von HGaCl_2 zeigt bei 2018 cm^{-1} die etwas verbreiterte, aber sehr intensive Bande der Ga–H-Valenzschwingung. Dieser Wert liegt weit höher als der des $\text{GaH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [3] (1852 cm^{-1}) und kennzeichnet eine erhöhte Kraftkonstante der Ga–H-Bindung. Das Protonenresonanzspektrum von benzolischen Lösungen des HGaCl_2 zeigt zwischen -33 und $+16\text{ ppm}$ gegen Tetramethylsilan kein Protonensignal, was angesichts der hohen Spin- und Quadrupolmomente der Galliumisotope verständlich scheint.

Beim Einleiten von Trimethylamin in benzolische Lösungen von HGaCl_2 scheidet sich ein farbloses kristallines Addukt der Formel $\text{HGaCl}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ab, $\text{Fp} = 70^\circ\text{C}$ (Zers.), das stabiler ist als die Ausgangssubstanz. $\nu(\text{Ga}-\text{H})$ liegt hier bei 1986 cm^{-1} , das PMR-Signal der Trimethylamingruppe bei $5,01\text{ ppm}$ (in Benzol als Lösungsmittel und Standard). Ein H–Ga-Signal war auch hier nicht zu beobachten.

Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 882]

[1] Spektroskopisch konnten in den Produkten weder CH_3GaCl_2 noch $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$, die möglichen Ergebnisse einer Reaktion analog zur Umsetzung von Tetramethylsilan mit Galliumtri-

chlorid, gefunden werden. [H. Schmidbaur u. W. Findeiss, *Angew. Chem.* 76, 752 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 696 (1964)].

[2] Nicht koordinationsstabilisiertes GaH_3 zerfällt bereits weit unterhalb Raumtemperatur [3].

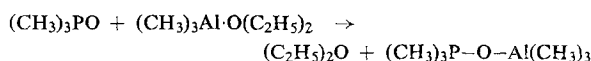
[3] E. Wiberg u. T. Johannsen, *Angew. Chem.* 55, 38 (1942); E. Wiberg u. M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* 7b, 577 (1952); D. F. Shriver, R. W. Parry, N. N. Greenwood, A. Storr u. M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* 2, 867, 1036, 1039 (1963).

Hexamethyl-aluminiumphosphoroxyd und -galliumarsenoxyd

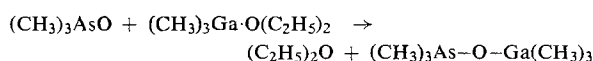
Von Dr. F. Schindler, Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und
cand. chem. G. Jonas

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

Trimethylphosphinoxid reagiert in benzolischer Lösung rasch mit Trimethylaluminium-ätherat unter Bildung eines 1:1-Addukts mit P–O–Al-Bindung:



Die homologen Äthylverbindungen (2)–(4) bilden sich ebenfalls leicht, und aus Trimethylarsenoxyd und Trimethylgallium-ätherat läßt sich analog eine Verbindung (5) mit As–O–Ga-Gruppierung synthetisieren:



Eigenschaften und spektroskopische Daten weisen die Verbindungen (1)–(5) als Isostere der Hexaalkyldisiloxane $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3$ und -digermoxane $\text{R}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{GeR}_3$ aus. Alle Verbindungen sind thermisch überraschend stabil und zeigen bis etwa 150°C keine Tendenz zur Dissoziation oder intramolekularen Redoxreaktion. In Benzol sind sie nach kryoskopischen und osmometrischen Molgewichtsbestimmungen monomer. Die gegenüber den Si–O–Si- oder Ge–O–Ge-Brücken stark erhöhte Polarität der P–O–Al-Gruppierung führt zu Schmelz- und Siedepunkten, die jeweils um mehr als 100°C höher liegen. Die Löslichkeit von (1)–(4) in unpolaren Lösungsmitteln ist geringer als die der entsprechenden Siloxane und Germoxane (Ausnahme: Benzol). (5) ist weit besser löslich als (1)–(4), jedoch nicht mehr unzersetzt destillierbar.

Zahl, Multiplizität und Flächenverhältnisse der Protonensignale in den PMR-Spektren [1] entsprechen in allen Fällen den Erwartungen. Die Isosteriebeziehung wird besonders augenfällig beim Vergleich der Kopplungskonstanten $J(\text{H}-^{13}\text{C})$: für (1) und für (5) ist das arithmetische Mittel \bar{J} aus beiden Kopplungskonstanten recht genau gleich den bei den Isosteren gefundenen Werten: Hexamethyldisiloxan $118,0$, Hexamethyldigermoxan $125,5\text{ Hz}$ [2, 3].

		Fp [$^\circ\text{C}$]	Kp [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]	$J(\text{H}-\text{C})$ [Hz]	$J(\text{H}-\overset{\bullet}{\text{C}})$ [Hz]	\bar{J} [Hz]
(1)	$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$	+89	117/1	127	108,5	117,8
(2)	$(\text{CH}_3)_3\text{POAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	–23	121/1	127	–	–
(3)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POAl}(\text{CH}_3)_3$	+7	123/1	–	109,0	–
(4)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	–13	142/1	–	–	–
(5)	$(\text{CH}_3)_3\text{AsOGa}(\text{CH}_3)_3$	+54	Zers.	134,5	117,0	125,8

Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 884]

[1] Varian A 60, 60 MHz. Benzol als Lösungsmittel. Fehlergrenzen für $J(\text{H}-\text{C})$ ca. $\pm 1\text{ Hz}$.

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

[3] H. Schmidbaur u. I. Ruidisch, *Inorg. Chem.* 3, 599 (1964).