

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 Acetylchlorid in Cumol werden Acetaldehyd (Ausbeute: 25 %; als Dinitrophenylhydrazone 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).

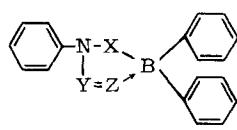
Neue heterocyclische bor- und stickstoffhaltige Ringsysteme

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, $F_p=153^\circ\text{C}$, aus N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin;
- (2), 1,1,3-Triphenyl-1-bora-2,5-dioxa-3,4-diaza-4-cyclopenten [1], $F_p=102^\circ\text{C}$, aus N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin;
- (3), 1,1,3,5-Tetraphenyl-1-bora-2-oxa-3,4,5-triaza-4-cyclopenten, $F_p=139^\circ\text{C}$ (Zers.), aus 1,3-Diphenyl-3-hydroxytriazen [2];
- (4), 1,1,3,5-Tetraphenyl-1-bora-2,3,4,5-tetraza-4-cyclopenten, $F_p=130^\circ\text{C}$ (Zers.), aus 2,4-Diphenyltetrazen [3].



- (1), X = O, Y = $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$, Z = O
- (2), X = O, Y = N, Z = O
- (3), X = O, Y = N, Z = $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}$
- (4), X = NH, Y = N, Z = $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}$

Diphenylborinsäure-aminoäthylester ([®]Flavognost) und äquimolare Mengen der genannten Ausgangsstoffen 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).

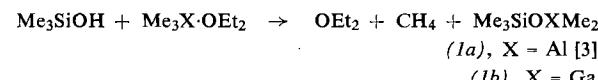
[3] A. Wohl, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1587 (1893).

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

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur

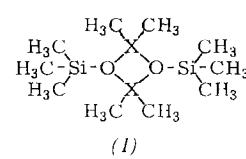
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Marburg/Lahn

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:

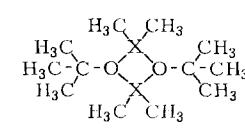


(Me = Methyl, Et = Äthyl)

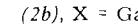
Die Ausbeuten sind in allen Fällen nahezu quantitativ. Die gegen Oxydation und Hydrolyse überraschend beständigen Verbindungen (1b) und (1c) treten wie (1a) ausschließlich dimer auf [3] und besitzen die Vierringstruktur (1) mit der wahrscheinlichen Symmetrie C_{2h} . IR- und NMR-Untersuchungen stützen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



(1)



(2a), X = Al



(2b), X = Ga



(2c), X = In

	F_p [°C]	K_p [°C/Torr]	1H-NMR [4]	
			$\delta \text{CH}_3\text{Si(C)}$	$\delta \text{CH}_3\text{X}$
(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.