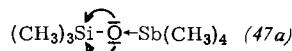


rid-Abbau liefert Trimethylchlorsilan, Trimethyl-dichlorstibin und Schwefeldioxyd nach Gleichung (w). Bis-(trimethylsiloxy)-triphenylstibin (50) ist sogar bis gegen 280 °C stabil.

3. Spektroskopische Untersuchungen

Das anormale Verhalten von (47) als „Stibonium-silanolat“ lässt sich NMR-spektroskopisch durch eine besonders starke chemische Verschiebung des Protonen-signals der Trimethylsiloxygruppe und in einer deutlichen Verkleinerung der Kopplungskonstanten $J(^1H-C-^{29}Si)$ und $J(^1H-C-^{13}C)$ bestätigen. Eine Elektronenverteilung in der Heterosiloxan-Brücke im Sinne von (47a) erleichtert offenbar den Austritt des Stibonium-Kations und die Rehybridisierung des Antimonatoms.



(48) zeigt diese starken Verschiebungen erwartungsgemäß nicht (vgl. Tabelle 2) [76].

In den Infrarotspektren geben sich die Stibiosiloxane durch charakteristische Si-O-Sb-Valenzschwingungen im Bereich von 940 bis 980 cm^{-1} zu erkennen.

Heterosiloxane des Wismuts sind nicht bekannt. Unseres Wissens wurden in dieser Richtung auch keine Anstrengungen unternommen. Heterosiloxane mit Elemen-

ten der 6. und 7. Gruppe des Periodensystems sind nach ihren Eigenschaften fast ausnahmslos als Silylester anorganischer Säuren zu klassifizieren.

Diese Silylester sowie die zahlreichen Siloxy-Derivate der Übergangselemente und die Silanolate sind Gegenstand einer später erscheinenden Zusammenfassung [75].

IV. Schluß

Die relativ geringen Erfolge der zahlreichen Bemühungen, von Heterosiloxanen aus zu neuen anorganischen Polymeren zu gelangen, die in ihrer chemischen Resistenz den Siliconen überlegen sein sollten, scheinen nach den jüngsten Untersuchungen durchaus verständlich. Ungeachtet dessen kann aber der Einbau von Heteroatomen für die Anpassung eines Siloxans an einen speziellen Verwendungszweck von großem Vorteil sein. Die bemerkenswerten Eigenschaften der bisher synthetisierten Heterosiloxan-Typen lassen die breite Skala der Möglichkeiten bereits gut erkennen.

Die in diesem Artikel mitgeteilten eigenen Untersuchungen waren nur möglich durch die aufopfernde Mitarbeit der Herren Dr. H. S. Arnold, Dipl.-Chem. W. Findeiss, Dr. H. Hussek, Dr. J. A. Perez-Garcia und Dr. F. Schindler. Dem Institutedirektor, Herrn Prof. Dr. Max Schmidt, danken wir gemeinsam für die stete und großzügige Förderung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 4. August 1964 [A 416]

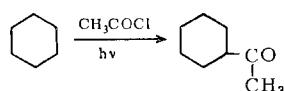
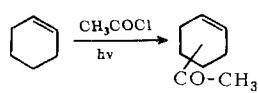
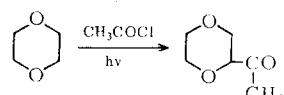
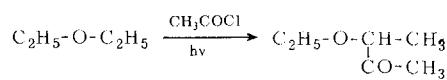
ZUSCHRIFTEN

Substitutionsreaktionen mit photochemisch erzeugten Acylradikalen [1]

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Acylchloride werden bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 $\mu\mu$ in Acylradikale und Chlorradikale gespalten. Da die Dissoziationsenergie der H-Cl-Bindung wesentlich größer als die der Acyl-H-Bindung ist, beobachtet man bei der Belichtung von Säurechloriden eine radikalische Substitution des Substrats durch Acylradikale. Folgende Reaktionen wurden bei der Bestrahlung von Acetylchlorid nachgewiesen:



Stets werden einige Prozent Aldehyd und Diacetyl gefunden, entstanden durch Kombination von Acylradikalen. Bei der

Bestrahlung von Acetylchlorid in Cyclohexan wird im Reaktionsgemisch auch freies Chlor nachgewiesen. Ganz besonders leicht werden Äther substituiert.

Die Reaktionen ergeben bei großem (5- bis 10-fachem) Substratüberschüß Ausbeuten von 10–20 %. Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Säurechlorids betragen die Ausbeuten 30–50 %.

Beispiel: 30 g Acetylchlorid in 170 ml Diäthyläther werden 24 Stunden mit einer Hg-Niederdrucklampe (Emission: 10 Watt bei der Wellenlänge 254 $\mu\mu$) bestrahlt. Die Destillation liefert 9 g 3-Äthoxybutan-2-on ($K_p = 62-64^\circ/80$ Torr; $n_D^{20} = 1,3970$; Dinitrophenylhydrazon: $F_p = 86-87^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 13. November 1964 [Z 875]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] 3. Mitteilung über Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten. – 2. Mitteilung: U. Schmidt, Angew. Chem. 77, 169 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 146 (1965).

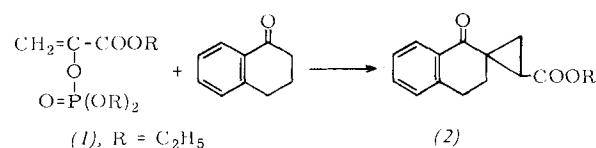
Cyclopropanverbindungen aus Phosphoenolbrenztraubensäure-triäthylester und α -Halogenacrylsäureestern

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Phosphoenolbrenztraubensäure-triäthylester (1) (das Produkt der Perkow-Reaktion [1] von Brombrenztraubensäure-äthylester und Triäthylphosphit; Ausb. 85 %; $K_p = 95$ bis $100^\circ\text{C}/0,1$ Torr; $n_D^{20} = 1,4342$) setzt sich in Gegenwart eines

Mols Base (Methylsulfinyl-Carbanion [2] oder t-Butylat) mit Methylenverbindungen zu Cyclopropanverbindungen um. Mit Tetralon entsteht in 80-proz. Ausbeute Spiro[2-äthoxy-carbonylcyclopropan-1,2'-tetralon] (2), Fp = 86,5–87,5°C.



Aus (1) und Acetophenon oder Acetessigester bilden sich 2-Benzoylcyclopropancarbonsäure-äthylester (3) (Ausb. 60%, $K_p = 110^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,5242$; Dinitrophenylhydrazone: $F_p = 173\text{--}174^\circ\text{C}$) bzw. 2-Acetylcylopropan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (4) (Ausb. 40%; $K_p = 82\text{--}87^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,4668$).

Beispiel: Zu einer Mischung aus 25 g Phosphoenolbrenztraubensäure-triäthylester und 15 g α -Tetralon lässt man bei einer Innentemperatur von 45 °C unter N₂ eine Lösung von 2,5 NaH in 50 ml Dimethylsulfoxid [2] tropfen. Man gießt nach 30 min in 500 ml Wasser, extrahiert mit Chloroform und erhält (2) beim Aufarbeiten der Chloroformlösung. Reinigung durch Umkristallisieren aus Äthanol oder durch Hochvakuumdestillation aus einem Säbelkolben (Badtemperatur 180 °C/0,01 Torr).

Die neue Cyclopropansynthese, die wohl über eine Michael-Addition gefolgt von einer 1,3-Eliminierung führt, verläuft in den Fällen (2) und (3) stereospezifisch. Es entsteht nur ein Isomeres (2) (auch dünnenschichtchromatographisch einheitlich) und aus diesem bei der Verseifung nur eine Carbonsäure (2), $R=H$, $F_p = 117^\circ C$. Carbonylgruppe und Äthoxy-carbonylgruppe stehen bei (2) vermutlich in trans-Stellung, da bei der entsprechenden Carbonsäure IR-spektroskopisch keine intramolekularen Wasserstoffbrücken nachzuweisen sind. Verbindung (3) erweist sich auch nach dem Gaschromatogramm als einheitlich. Bei der Verseifung entsteht das niedrig schmelzende Isomere der beiden beschriebenen [3] 2-Benzoylcyclopropancarbonsäuren. Verbindung (4) besteht nach gaschromatographischer Analyse aus zwei Isomeren im Verhältnis etwa 2:1.

Analoge Cyclopropansynthesen sind mit α -Halogenacrylsäureester möglich. So entsteht (2) mit 30-proz. Ausbeute aus α -Chloracrylsäureäthylester und Tetralon.

Eingegangen am 13. November 1964 [Z 873]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] Perkow-Reaktion von Brombrenztraubensäure und Triäthylphosphit: *V. M. Clark u. A. J. Kirby, Biochim. biophysica Acta 78, 732 (1963).*

[2] Bezeichnung des Methylsulfinyl-methyl-Anions $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}-\text{CH}_2$, nach E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 866 (1962).

[3] C. H. F. Allen u. H. W. J. Cressman, J. Amer. chem. Soc. 55, 2953 (1933).

¹⁷O-Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum des $[^{17}\text{O}]$ -2,4,6-Triphenylphenoxyls

Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. F. Bär und
Dipl.-Chem. A. Berndt

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an deuterierten und ^{13}C -markierten 2.4.6-Triphenylphenoxylen [1] zur Ermittlung der Verteilung des ungepaarten Elektrons stellten wir $[^{17}\text{O}]$ -2.4.6-Triphenylphenoxyl als erstes ^{17}O -markiertes Radikal mit C–O-Bindung dar [2].

2.4.6 - Triphenylbenzoldiazonium - fluoroborat wurde mit H_2^{17}O (ca. 13 Atom-% ^{17}O) [3] in wenig Methanol (als Lösungsvermittler) zum $[^{17}\text{O}]$ -2.4.6-Triphenylphenol umgesetzt und dieses zum Phenoxyl dehydriert. Aus dem Intensitätsverhältnis der ^{17}O -Hyperfeinstrukturlinien im ESR-Spektrum

zum Hauptsignal der unmarkierten Verbindung ergibt sich ein Anreicherungsgrad von 13 Atom-% ^{17}O im Phenoxyl. Bei der Synthese ist also keine Isotopenverdünnung eingetreten. Im ESR-Spektrum sind vier der erwarteten sechs Linien [$I(^{17}\text{O}) = 5/2$] deutlich zu erkennen, die restlichen beiden werden vom Hauptsignal der nicht markierten Verbindung überdeckt. Die ^{17}O -Aufspaltungskonstante beträgt $a(^{17}\text{O}) = 9,7$ Gauss. Dieser Wert deutet auf eine beträchtliche Spindichte ρ am Sauerstoff hin. Eine einfache HMO-Rechnung ergibt $\rho_0 = 0,174$ [4].

Zur Berechnung der Spindichte am Sauerstoff aus der Aufspaltungskonstante sind weitere Daten für ^{17}O -markierte C—O-Radikale erforderlich, besonders weil der Einfluß der Spindichte am Nachbaratom [5] auf die Kopplungskonstante des Sauerstoffs noch nicht zu übersehen ist.

Eingegangen am 7. Januar 1965 [Z 898]

- [1] *K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer*, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 (1959); *K. Dimroth, A. Berndt u. F. Bär*, unveröffentlicht.

[2] ¹⁷O-Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum eines organischen Radikals ist bisher nur beim Di-sek.butyl-nitroxyl beobachtet worden: *J. C. Baird*, J. chem. Physics 37, 1879 (1962).

[3] Professor *D. Samuel, Rehovoth* (Israel), sind wir für die Überlassung des H₂¹⁷O zu sehr großem Dank verpflichtet.

[4] *A. Schweig*, Marburg, unveröffentlicht.

[5] *M. Karplus u. G. K. Fraenkel*, J. chem. Physics 35, 1312 (1961); *P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel*, ibid. 37, 2795 (1962); *R. L. Ward*, J. Amer. chem. Soc. 84, 332 (1962); *A. Carrington u. J. dos Santos Veiga*, Molecular Physics 5, 21 (1962); *P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel*, J. chem. Physics 40, 609 (1963); *C. A. McDowell u. K. F. G. Paulus*, Molecular Physics 7, 541 (1963/64).

Synthese von o-Dihalogenbenzolen aus Benzoldiazonium-2-carboxylat

Von Dr. L. Friedman und F. M. Logullo

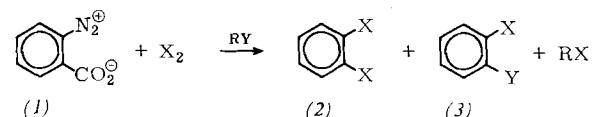
Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio (USA)

Benzoldiazonium-2-carboxylat (*I*) [1,2] und eine äquimolare Menge Halogen wurden in Gegenwart von Lösungsmittel (siehe Tabelle) unter Röhren und Rückfluß gekocht, bis die

| X ₂ | RY | Ausbeute [%] | | |
|-----------------|--------------------------------------|--------------|----------|----------------|
| | | (2), X=Br | (2), X=J | (3), X=J, Y=Cl |
| Br ₂ | CCl ₄ | 29 | | |
| Br ₂ | CHCl ₃ | 26 | | |
| Br ₂ | CH ₂ Cl ₂ | 55 | | |
| Br ₂ | Cl(CH ₂) ₂ Cl | 59 [a] | | |
| JCl | CHCl ₃ | | | 15 |
| JCl | Cl(CH ₂) ₂ Cl | | | 32 |
| J ₂ | CCl ₄ | | 28 | 0,1 |
| J ₂ | CHCl ₃ | | 67 | 2 |
| J ₂ | CH ₂ Cl ₂ | | 41 | 8 |
| J ₂ | Cl(CH ₂) ₂ Cl | | 50 | 22 |

[a] o-C₆H₄BrCl (6 %) wurde ebenfalls gebildet.

Gasentwicklung aufhörte. Die meisten Reaktionen waren nach weniger als 30 min beendet. Die Dihalogenbenzole wurden gaschromatographisch und IR-spektroskopisch identifiziert, die Ausbeuten durch quantitative Gaschromatographie bestimmt.



RY = Lösungsmittel

