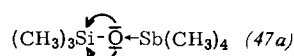


rid-Abbau liefert Trimethylchlorsilan, Trimethyl-dichlorstibin und Schwefeldioxyd nach Gleichung (w). Bis-(trimethylsiloxy)-triphenylstibin (50) ist sogar bis gegen 280 °C stabil.

3. Spektroskopische Untersuchungen

Das anormale Verhalten von (47) als „Stibonium-silanolat“ läßt sich NMR-spektroskopisch durch eine besonders starke chemische Verschiebung des Protonensignals der Trimethylsiloxygruppe und in einer deutlichen Verkleinerung der Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ und $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ 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 Stibosiloxane durch charakteristische Si—O—Sb-Valenzschwingungen im Bereiche 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 Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. Max Schmidt, danken wir gemeinsam für die stete und großzügige Förderung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 4. August 1964 [A 416]

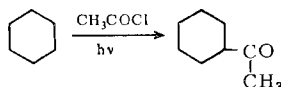
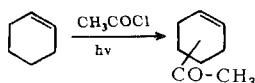
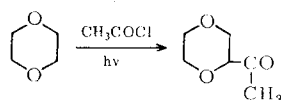
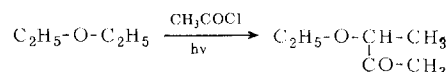
ZUSCHRIFTEN

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 $\text{m}\mu$ in Acylradikale und Chlornradikale 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 Acetylradikalen. 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) Substratüberschuß 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 $\text{m}\mu$) 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