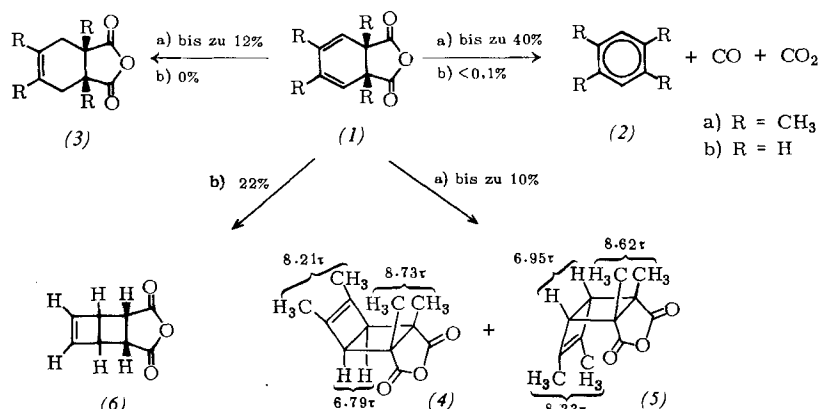


Die Konzentrationsabhängigkeit dieser Bande, ihr kleiner Extinktionskoeffizient sowie die Tatsache, daß sie zur Monomerenbande etwa den gleichen Abstand hat wie die intensive Dimerenbande (vgl. Tabelle), lassen den Schluß zu, daß es sich um den verbotenen, langwelligen Dimerenübergang des Försterschen Modells handelt. Grund für die Beobachtbarkeit ist neben der tiefen Temperatur wohl der Umstand,

regten Zustand zurückzuführen sein und nicht auf die Anwesenheit der Anhydrid-Gruppierung, denn das Reduktionsprodukt (3a) ist gegen Photolyse beständig. Woher die zur Bildung von (3a) benötigten Wasserstoffatome kommen, ist noch ungeklärt. Eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion ist unwahrscheinlich, denn (3a) entsteht auch in Tetrachlorkohlenstoff.



daß die meso-ständige Alkylgruppe durch sterische Hinderung die C₂- (bzw. C₂)-Symmetrie des Dimeren etwas stört und so das Übergangsverbot lockert.

Frühere Versuche von Förster [5] und Levinson [6, 7], diese Bande zu finden, haben offensichtlich nicht zum Erfolg geführt.

Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] der Absorptionsmaxima monomerer und dimerer Thia- und Seleno-carbocyanine.

Farbstoff	Dimeres verbot. Übergang	Monomeres all-trans-Form	Dimeres erlaubter Übergang
(1a)	17100	18500	19700
(1b)	16900	18300	19450
(1c)	16800	18150	19200
(1d)	16800	18000	19100

Man beobachtet ferner eine Aufspaltung der Monomerenbande, die mit einer cis-trans-Isomerie gedeutet wird; die kürzerwellige Bande wird der all-trans-Form zugeordnet, die längerwellige einem mono-cis-Isomeren, das durch Drehung um die C²-C⁸-Bindung entstanden ist.

Eingegangen am 22. Dezember 1965 [Z 134]

- [1] G. Scheibe, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 73 (1941).
- [2] H. O. Dickinson, J. fotogr. Sci. 2, 50 (1954).
- [3] G. Scheibe, Angew. Chem. 52, 631 (1939).
- [4] Th. Förster, Naturwissenschaften 33, 166 (1946).
- [5] Th. Förster u. E. König, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 344 (1957).
- [6] G. S. Levinson, W. T. Simpson u. W. Curtis, J. Amer. chem. Soc. 79, 4314 (1957).
- [7] W. West u. S. Pearce, J. physik. Chem. 69, 1894 (1965).

Reaktionen des 1,2,4,5-Tetramethyl-3,5-cyclohexadien-cis-1,2-dicarbonsäureanhydrids im angeregten Zustand

Von Dr. R. N. Warrener und J. B. Bremner

Department of Chemistry, Australian National University, Canberra, A.C.T. (Australien)

Bei der UV-Bestrahlung [1] des 1,2,4,5-Tetramethyl-3,5-cyclohexadien-cis-1,2-dicarbonsäureanhydrids (1a) [2] in Äther treten die Produkte (2a)–(5a) sowie zwei nicht identifizierte Verbindungen auf.

Der neuartige Zerfall in Durol (2a), CO und CO₂ dürfte auf eine Umordnung der Valenzelektronen [3] des Diens im ange-

regten Zustand zurückzuführen sein und nicht auf die Anwesenheit der Anhydrid-Gruppierung, denn das Reduktionsprodukt (3a) ist gegen Photolyse beständig. Woher die zur Bildung von (3a) benötigten Wasserstoffatome kommen, ist noch ungeklärt. Eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion ist unwahrscheinlich, denn (3a) entsteht auch in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Photolyse des nicht-methylierten Diendicarbonsäureanhydrids (1b) verläuft anders [5]: hier ist die Photoaromatisierung fast vollständig unterdrückt (< 0,1 %), (3b) tritt überhaupt nicht auf, und nur ein Valenzisomer (6) unbekannter Stereochemie wird beobachtet.

Durol (2a) bildet sich mit 40 % Ausbeute auch bei der Pyrolyse von (1a) in der Gasphase (800 ± 15 °C/0,1 Torr). Diese Reaktion könnte jedoch eine einfache thermische Fragmentierung des Anhydrids sein [5a]. Eine vorläufige Analyse des Massenspektrums [6] von (1a) zeigte, daß die monomolekulare Fragmentierung des Moleküls von (1a) (Masse 206) zum Molekülion des Durols unter Verlust von 72 Masseneinheiten (CO + CO₂) ein Hauptzerfallsweg ist.

Eingegangen am 20. Dezember 1965 [Z 137]

- [1] Bei 15–20 °C unter Argon; Konzentration des Diens in der Lösung: 1–2%; Quecksilber-Hochdrucklampe Hanovia, 450 W; wassergekühlter Quarzzyylinder mit Vycor-Filter.
- [2] Dargestellt nach K. Ziegler, DBP 875 573 (1953).
- [3] Einzelheiten siehe R. N. Warrener u. J. B. Bremner, Rev. pure appl. Chem., im Druck.
- [4] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).
- [5] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 (1963).
- [5a] F. O. Rice u. M. T. Murphy, J. Amer. chem. Soc. 64, 896 (1942).
- [6] Wir danken Dr. C. S. Barnes, C.S.R. Research Laboratories, Roseville, N.S.W. (Australien), für das Massenspektrum.

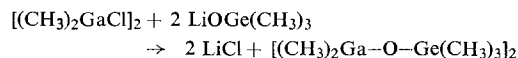
Organogallogermoxane — Verbindungen mit der Struktureinheit Ga—O—Ge

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und cand. chem. Brunhilde Armer

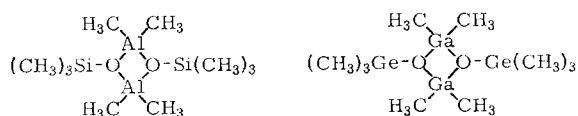
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Zur Darstellung des Grundgliedes der homologen Reihe der Gallogermoxane R₃Ge—O—GaR₂, R = CH₃, haben wir Galliumtrimethylätherat mit ätherischer HCl in Dimethylgalliumchlorid übergeführt: (CH₃)₂GaCl, Fp = 48–50 °C,

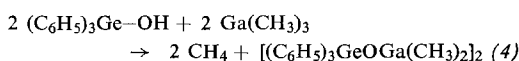
$K_p = 164-5^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = -16,0\text{ Hz}$ [1]. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}$ mit Lithiumtrimethylgermanolat in Diäthyläther lieferte nach Abtrennung des ausgeschiedenen LiCl und Sublimation hohe Ausbeuten an Pentamethylgallogermoxan (1):



(1), $\text{Fp} = 42-44^\circ\text{C}$, $K_p = 84-85^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$, ist nach Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol dimer. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten zwei Singulettsignale bei $\delta(\text{CH}_3\text{Ga}) = 25,0$ und $\delta(\text{CH}_3\text{Ge}) = -20,2\text{ Hz}$ (Flächenverhältnis 2:3). IR-spektroskopische Analogien zum Pentamethylalumosiloxan (2) ließen eine Struktur (3) mit viergliedrigem Ring vermuten, die durch Röntgenanalyse bestätigt werden konnte [2]: (2) ist danach mit (3) isomorph und die Dimensionen der Elementarzellen unterscheiden sich nur geringfügig. Daraus ist zu schließen, daß (2) und (3) isostrukturell sind, so daß für (3) die Struktur mit ebenem viergliedrigem Ring als gesichert gelten kann [3].



Eine zweite Möglichkeit zur Synthese von Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{Ga}-\text{O}-\text{GeR}_3$ fanden wir in der Umsetzung von Triorganogermanolen mit Galliumtriorganylanen:



Ge-Triphenyl-Ga-dimethyl-gallogermoxan (4) bildet wie (2) farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle ($\text{Fp} = 175$ bis 177°C) von doppeltem Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol). $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOGa}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$: $\text{Fp} = 291-293^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 22. Dezember 1965 [Z 127]

[1] Anderslautende Angaben (G. E. Coates et al., J. chem. Soc. (London) 1963, 243) konnten wir nicht bestätigen. Alle NMR-Daten dieser Arbeit für CCl_4 -Lösungen bei 30°C und 60 MHz gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

[2] Wir danken Herrn Dr. P. J. Wheatley für diese Untersuchungen.

[3] H. Schmidbaur, J. organomet. Chemistry 1, 28 (1963).

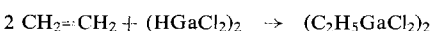
Hydrogallierungsreaktionen

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und
 cand. chem. H. F. Klein

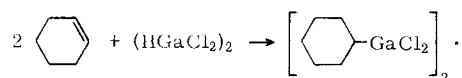
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Additionsreaktionen von Bor- und Aluminiumwasserstoff-Verbindungen an Olefine sind von großer praktischer Bedeutung. Beispiele für analoge Anlagerungen von Galliumwasserstoff-Verbindungen an CC-Mehrfachbindungen waren bisher unbekannt.

Wir haben jetzt gefunden, daß Dichlorgallan HGaCl_2 [1] schon unter milden Bedingungen rasch mit Olefinen reagiert. Dabei entstehen Organogalliumdihalogenide RGaCl_2 [2]. Die aus Galliumtrichlorid und Trimethylsilan entstehende Lösung von HGaCl_2 in Trimethylchlorsilan absorbiert bei 0°C rasch und mit starker Wärmeentwicklung Äthylen. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich durch Destillation im Vakuum Äthylgalliumdichlorid [2] gewinnen (75-85 %):

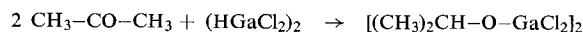


Eine Suspension von Dichlorgallan in Cyclohexan liefert mit Cyclohexen rasch Cyclohexylgalliumdichlorid (73 %, $\text{Fp} = 67-69^\circ\text{C}$, $K_p = 142^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$):



Zur Ermittlung der Stellung der eintretenden Komponente haben wir die Addition von HGaCl_2 an Propylen und n-1-Hepten studiert. In beiden Fällen bilden sich einheitliche Produkte, nämlich n-Propyl- bzw. n-Heptylgalliumdichlorid [$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{GaCl}_2$: 88 %, $\text{Fp} = 39-40^\circ\text{C}$, $K_p = 120-122^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$; $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{GaCl}_2$: 72 %, $\text{Fp} = -30^\circ\text{C}$, $K_p = 155-160^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$]. Für die Bildung von Isopropyl-galliumdichlorid ergaben sich NMR-spektroskopisch keine Anhaltspunkte. Die Konstitution des n-Heptylgalliumdichlorids wurde durch Abbau mit Jod zum n-Heptyljodid gesichert. Dieses Ergebnis beweist die Anti-Markownikoff-Orientierung bei der Anlagerung der >Ga-H- an die >C=C<- -Gruppierung, was in Einklang mit den Verhältnissen bei der Hydroborierung oder Hydroalanierung steht. Die Hydrolyse der RGaCl_2 -Verbindungen mit HCl und die Oxidation mit H_2O_2 führen zu den Kohlenwasserstoffen RH bzw. zu den Alkoholen ROH, doch sind die Ausbeuten meist nur wenig befriedigend.

Carbonylverbindungen werden von HGaCl_2 zu Alkoxygalliumdihalogeniden reduziert. Aus Aceton entsteht auf diese Weise Isopropoxygalliumdichlorid ($K_p = 95-97^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$):



Die Hydrolyse dieser Verbindungen führt ohne Schwierigkeiten zu den Alkoholen.

Eingegangen am 22. Dezember 1965 [Z 128]

[1] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, Angew. Chem. 77, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 152 (1965).

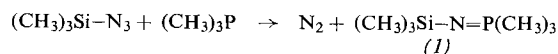
[2] H. Schmidbaur u. W. Findeiss, Angew. Chem. 76, 752, 753 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 696, 696 (1964).

Isostere des Hexamethyldisiloxans und des Tris-trimethylsilylamins

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und
 cand. chem. W. Wolfsberger

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Zur Darstellung eines Isosteren (3) des Tris-trimethylsilylamins (2) benötigten wir N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin (1). Diese Verbindung ist aus Trimethylsilyl-azid und Trimethylphosphin leicht zugänglich [1,2]:



A	B	Fp [$^\circ\text{C}$]	Kp [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]	NMR	
				$\delta(\text{CH}_3)\text{A}$ [Hz]	$\delta(\text{CH}_3)\text{B}$ [Hz]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$		-56	100,5/760	-3,5	-3,5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}(\text{CH}_3)_3$ (1)		3-4	169/760	+6,4 [c]	-80,8 [b]
$(\text{CH}_3)_3\text{AlOP}(\text{CH}_3)_3$		+89	117/1	[a]	[a]

[a] In CCl_4 nicht meßbar. [b] $J(\text{H-C-}^{31}\text{P}) = 12,4$.

[c] $J(\text{H-C-}^{29}\text{Si}) = 6,4$.

Die Verbindung (1) ist ein drittes [3] Isosteres des Hexamethyldisiloxans. Sie bildet bei kurzem Erwärmen mit Aluminiumtrimethyl-Äther-Addukt Verbindung (3), in der erstmals die drei Nachbarn im Periodensystem Al, Si, P am gleichen Stickstoffatom gebunden sind. (3) ist auffallend stabil und dissoziiert auch bei der Vakuumdestillation nicht. Die oxida-