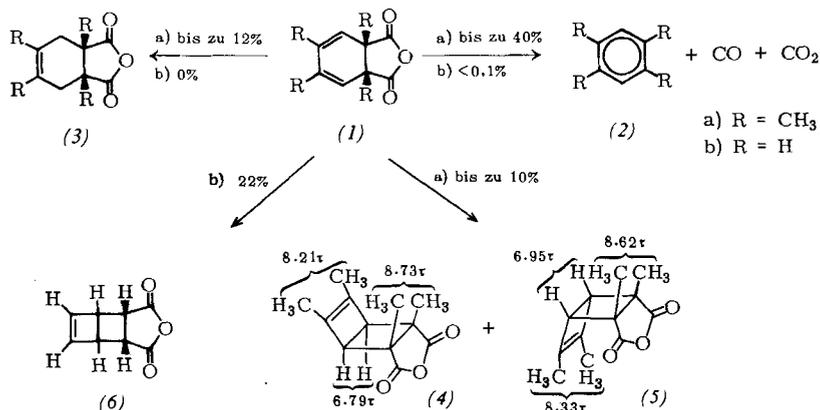


Die Konzentrationsabhängigkeit dieser Bande, ihr kleiner Extinktionskoeffizient sowie die Tatsache, daß sie zur Monomerenbande etwa den gleichen Abstand hat wie die intensive Dimerenbande (vgl. Tabelle), lassen den Schluß zu, daß es sich um den verbotenen, langwelligen Dimerenübergang des Försterschen 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. C_{2v}) 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-dicarbon säureanhydrids 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-dicarbon säureanhydrids (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 Bildung der Valenzisomeren (4a) (Fp = 150–151 °C) und (5a) (Fp = 100–101 °C) ist durch disrotierendes elektrocyclischen Ringschluß^[4] zu erklären, der im Diensystem (1) eine bevorzugte Photoreaktion ist. Die Strukturen der Verbindungen (4a) und (5a) folgen aus der thermischen Rückbildung von (1a), die angegebenen Konfigurationen wurden aus den NMR-Spektren abgeleitet.

Die Photolyse des nicht-methylierten Diendicarbon säureanhydrids (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 Moleküliions von (1a) (Masse 206) zum Moleküliion 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.

Organogallgermoxane — 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 Gallgermoxane R₃Ge—O—GaR₂, R = CH₃, haben wir Galliumtrimethylätherat mit ätherischer HCl in Dimethylgalliumchlorid übergeführt: (CH₃)₂GaCl, Fp = 48–50 °C,