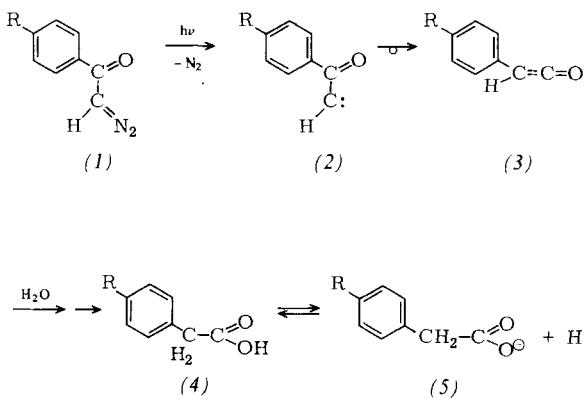


Geschwindigkeit der Säurebildung aus Phenylketenen in wässriger Lösung

Von Eberhard Bothe, Herbert Meier, Dietrich Schulte-Frohlinde und Clemens von Sonntag^[*]

Wir konnten erstmals die Geschwindigkeit der Säurebildung aus Ketenen in wässriger Lösung messen. Die Schwierigkeit besteht in der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Ketene mit Wasser, die sowohl eine rasche Herstellung der Ketene *in situ* als auch eine schnelle Messung der Säurebildung erforderlich macht.



R = H, F, Cl, CH₃, OCH₃, CN, NO₂

Wir stellten die Ketene (3) durch blitzphotolytisch ausgelöste Wolff-Umlagerung^[1, 2] aus *p*-substituierten Diazoacetophenonen (1) über Carbene (2) her. Durch Wasseranlagerung gehen die Ketene (3) in die Säuren (4) über, durch deren Dissoziation leitfähige Teilchen (5) entstehen. Gemessen wurde die Geschwindigkeit des Anstiegs der Leitfähigkeit in der Lösung. Die Anstiegszeit der Meßanordnung betrug 80 ns, die Halbwertsbreite des Photoblitzes 5 μs. Der Anstieg der Leitfähigkeit (Tabelle 1) war von 1. Ordnung über mehr als drei Halbwertszeiten. Die Halbwertszeiten waren unabhängig von der Lichtintensität (Faktor 50), den Ausgangskonzentrationen an Diazoacetophenonen und dem pH-Wert im gemessenen Bereich von 4–10.8. Die Konzentrationen der gebildeten Protonen lagen zwischen 8×10^{-8} und 4×10^{-6} mol/l. Für R = H wurde gezeigt, daß die entstandene Säure den gleichen pK-Wert wie Phenylsäure hatte.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k der Säurebildung aus *in situ* aus Diazoacetophenonen (1) erzeugten 4-substituierten Phenylketenen (3) bei 26°C in wässriger Lösung. t_{1/2} = Halbwertszeit, σ_pⁿ = Hammettsche Substituentenkonstante.

R in (3)	t _{1/2} [μs]	k [10 ³ s ⁻¹]	σ _p ⁿ [3]
NO ₂	14	49.5	0.778
CN	27	25.6	0.674
Cl	72	9.6	0.238
F	117	5.9	0.056
H	141	4.9	0.000
OCH ₃	152	4.5	-0.111
CH ₃	184	3.8	-0.129

[*] Dipl.-Phys. E. Bothe, Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde [+] und Priv.-Doz. Dr. C. von Sonntag
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Stiftstraße 34–36, 4330 Mülheim/Ruhr

Prof. Dr. H. Meier
Chemisches Institut der Universität Tübingen

[+] Korrespondenzautor.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bildung der Ionen kann nicht die Dissoziation der Säuren (4) sein, weil dies Halbwertszeiten von $\approx 1 \mu\text{s}$ ergeben würde. Die Stickstoffabspaltung aus (1) ist begrenzt durch die Lebensdauer der elektronisch angeregten Singulettzustände der Diazoketone und ist daher ebenfalls zu schnell. Auch die Umlagerungsgeschwindigkeit der Carbene kann nicht geschwindigkeitsbestimmend sein: Bei ihnen ist die relative Wanderungsgeschwindigkeit der wandernden Reste umgekehrt abgestuft^[2, 4] wie bei der Säurebildung (Tabelle 1).

Bereits früher wurde geschlossen, daß die Photo-Wolff-Umlagerung überwiegend über ein angeregtes Singulettcarben erfolgt und damit innerhalb der Lebensdauer von angeregten Singulettzuständen stattfinden muß^[2, 4]. In Übereinstimmung damit beeinflußt Luftsauerstoff die Säurebildung nicht. Damit muß der Anstieg der Leitfähigkeit der Bildung der Säuren (4) aus den Ketenen (3) zugeschrieben werden. Ob bei der Säurebildung eine Ketenhydratform durchlaufen wird, ist nicht bekannt. Damit ist noch offen, ob die Wasseranlagerung an das Keten oder die Umlagerung der Ketenhydratform in die Säure der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Die Säurebildung ist überraschend schnell. Sie ist im untersuchten pH-Bereich von 4–10.8 nicht H[⊕]- oder OH[⊖]-katalysiert. Die Aktivierungsenergie für (1), R = Cl, beträgt 9.3 kcal/mol (Aktionskonstante $10^{10.72} \text{ s}^{-1}$). In D₂O verläuft die Säurebildung aus (1), R = H bzw. Cl, um den Faktor 2 bzw. 1.8 langsamer als in H₂O. Die Substituentenabhängigkeit erfüllt eine lineare Freie-Energie-Beziehung. Aus der Hammett-Gleichung mit den Konstanten σ_pⁿ^[3] ermittelt man den Wert $\rho = 1.19$ (Korrelationskoeffizient 0.97). Elektronenziehende Substituenten beschleunigen also die Säurebildung, elektronenschiebende verlangsamen sie.

Eingegangen am 4. März 1976 [Z 427]

CAS-Registry-Nummern:

- (1), R = NO₂: 4203-31-0 / (1), R = CN: 3490-50-4 /
- (1), R = Cl: 3282-33-5 / (1), R = F: 3488-44-6 / (1), R = H: 3282-32-4 /
- (1), R = OCH₃: 6832-17-3 / (1), R = CH₃: 17263-64-8 /
- (3), R = NO₂: 58784-38-6 / (3), R = CN: 58784-39-7 /
- (3), R = Cl: 58784-40-0 / (3), R = F: 58784-41-1 /
- (3), R = H: 3496-32-0 / (3), R = OCH₃: 58784-42-2 /
- (3), R = CH₃: 58784-43-3.

[1] W. Kirmse: Carbene, Carboide und Carbenanaloge. Verlag Chemie, Weinheim 1969.

[2] H. Meier u. K.-P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975).

[3] H. van Bekkum, P. E. Verkade u. B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 78, 815 (1959); A. J. Gordon u. R. A. Ford: The Chemist's Companion. Wiley, New York 1972.

[4] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, Tetrahedron 28, 5831 (1972).

Photo-Oxygenierung von Seleniden – ein neuer Weg zu Selenoxiden

Von L. Hevesi und Alain Krief^[*]

Wir fanden, daß Dialkyl- und Arylalkylselenide (1) von photochemisch erzeugtem Singulett-Sauerstoff^[1] in Selenoxide (2) überführt werden^[2] (siehe Tabelle 1), die interessante Anwendungen in der Synthese gefunden haben^[3].

Die Ausbeuten an Selenoxide sind recht hoch; eine Bildung von Selenonen wurde in keinem Fall beobachtet. Bisweilen trat während der Bestrahlung die bekannte thermische Elimination von Selenensäuren RSeOH ein, die zur Bildung von Olefinen führte^[3], speziell bei β-Hydroxyseleniden, die dabei

[*] Prof. Dr. L. Hevesi und Prof. Dr. A. Krief [+] Département de Chimie, Facultés Universitaires de Namur 61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

[+] Korrespondenzautor.

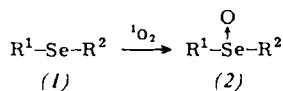


Tabelle 1. Umsetzung von Seleniden (1) mit Singulett-Sauerstoff zu Selenoxiden (2). Reaktionsbedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

R ¹	R ²	Reaktionszeit [h]	Ausb. [%]
<i>a</i>	C ₆ H ₅	CH ₃	7
<i>b</i>	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	2.5
<i>c</i>	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇ —CHOH—CH(C ₃ H ₇) 	3.5
<i>d</i>	CH ₃	C ₉ H ₁₉ —CH(CH ₃) 	5
<i>e</i>	CH ₃	C ₃ H ₇ —CHOH—CH(C ₃ H ₇) 	4.5

[a] Werte in Klammern bedeuten am Ende der Reaktionszeit zurückgewonnenes Ausgangsmaterial.

[b] Außerdem entstehen 27 % 5-Octen-4-ol.

[c] Außerdem entstehen 15 % 5-Octen-4-ol.

teilweise in Allylalkohole übergingen (Tabelle 1). Die Ausbeuten an Allylalkoholen nehmen mit steigender Reaktionstemperatur und Bestrahlungsdauer zu. So steigt die Ausbeute an 5-Octen-4-ol aus (*1e*) von 15 % (20°C, 4.5 h) auf 42 % (50°C, 4.5 h), und aus (*1c*) werden statt 27 % (20°C, 3.5 h) 46 % 5-Octen-4-ol erhalten (20°C, 17.5 h)^[4]. Dieser Allylalkohol wird bei der Bestrahlung nicht oxidiert.

Arbeitsvorschrift

In einem typischen Experiment werden 1 mmol (1) und 10 mg Bengalrosa in 120 ml wasserfreiem Methanol gelöst. Unter Rühren wird Sauerstoff durch die Lösung geleitet, die man mit einer bei 135 V (\cong 325 W) betriebenen Sylvania-Iodlampe (225 V, 650 W) bestrahlt. Die Reaktion wird dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird die rohe Mischung chromatographisch gereinigt. – Die Produkte wurden durch Vergleich (IR, $^1\text{H-NMR}$) mit authentischem Material identifiziert.

Eingegangen am 1. März 1976 [Z 433]

CAS-Registry-Nummern:

(1a):4346-64-9 / (1b):18255-05-5 / (1c):56414-33-6 /

(1d): 58856-08-9 / (1e): 58873-23-7 / (2a): 25862-09-3 /

(2b): 13154-11-5 / (2c): 58856-09-0 / (2d)

(2e): 58873-24-8 / 5-Octen-4-ol: 58856-11-4.

- [1] a) G. O. Schenck, Angew. Chem. 64, 12 (1952); b) R. W. Denny u. A. Nickon, Org. React. 20, 133 (1973).
- [2] Analoge Reaktion bei Sulfiden siehe a) G. O. Schenck u. C. H. Krauch, Chem. Ber. 96, 517 (1963); b) K. Gollnick, EUCHEM Research Conference Nr. 69, Sept. 1975 in Ghent (Belgien).
- [3] Siehe z. B. H. J. Reich, J. M. Ranga u. I. L. Reich, J. Am. Chem. Soc. 97, 5434 (1975); zit. Lit.
- [4] Bei längerer Bestrahlung zersetzt sich das Selenid (I) unter Abscheidung von rotem Selen.

Eine neue elektrochemische Methode zur Bildung von SiSi-Bindungen

Von *Edwin Hengge* und *Georg Litscher*[*]

Zur Knüpfung von SiSi-Bindungen stehen erst wenige Methoden zur Verfügung. Überwiegend wird für präparative Zwecke die der Wurtz-Reaktion analoge Umsetzung von Halogensilanen mit Alkalimetall benutzt. Abwandlungen dieses Verfahrens, z. B. Reaktion eines Halogensilans mit einem Me-

[*] Prof. Dr. E. Hengge und Dipl.-Ing. G. Litscher

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)

tallorganosiliciumderivat, können angewendet werden, wenn entsprechende Reagentien zugänglich sind. Unspezifischere Methoden sind die Pyrolyse und die Abbaureaktionen polymerer Strukturen (z. B. von Siliciden). Auch die Photolyse von Quecksilberverbindungen sowie die Dehydrierung von Si—H-Bindungen mit Di-*tert*-butylperoxid führten in Einzelfällen zum Erfolg^[1].

Wir haben nun eine Methode entwickelt, mit der sich aus Halogensilanen in sehr schonender Weise Produkte mit neuen SiSi-Bindungen erhalten lassen. Elektrolysiert man etwa Trimethylchlorsilan (Me_3SiCl) in 1,2-Dimethoxyethan in Gegenwart eines Leitsalzes, z. B. $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{ClO}_4$, unter Verwendung von Quecksilberelektroden, so bildet sich Hexamethyldisilan ($\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$). Als Lösungsmittel eignen sich alle aprotischen Solventien, die unter den gegebenen Bedingungen stabil sind, z. B. auch Tetrahydrofuran. Als Leitsalz ist außer quartären Ammoniumsalzen auch Lithiumchlorid brauchbar. Günstig, jedoch nicht notwendig, ist die Verwendung eines Diaphragmas (Glasfritte).

Wesentlich ist die Wahl der Elektroden. Als Kathodenmaterial haben sich Blei und Quecksilber bewährt, wobei Blei als Festkörper aufgrund der günstigeren Zellgeometrie Vorteile bietet. Als Anodenmaterial eignen sich Blei und Quecksilber, aber auch Graphit. Bei Verwendung von Blei oder Quecksilber entsteht $PbCl_2$ bzw. Hg_2Cl_2 . Um der Passivierung der Elektroden durch diese Chloride entgegenzuwirken, genügt es im Falle der Quecksilberanode, an der Hg-Oberfläche kräftig zu rühren. Passivierung wird auch bei Graphitanoden beobachtet. Platin erweist sich als Anodenmaterial wenig widerstandsfähig gegen Korrosion. Am geeignetsten erscheint uns bisher die Kombination aus Bleikathode und Quecksilberanode.

Eine typische Arbeitsvorschrift für die neue Methode zur SiSi-Verknüpfung sei am Beispiel der elektrochemischen Synthese von Hexamethyldisilan aus Trimethylchlorsilan angegeben. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Halogensilane erfordert rigorosen Feuchtigkeitsausschluß; als Schutzgas wird getrockneter, sauerstofffreier Stickstoff verwendet. Elektrolysiert wird in einem Glasgefäß mit einem Quecksilbersee als Anode und einer Bleikathode (Stromzuleitung durch in Glas eingeschmolzene Platindrähte); der Elektrodenquerschnitt beträgt 40 cm^2 , der Elektrodenabstand 1.5 cm. Gerichtet wird durch einen auf dem Quecksilber schwimmenden Magneten. Aus 150 ml Elektrolytlösung – Zusammensetzung: 60% 1,2-Dimethoxyethan, 40% Trimethylchlorsilan, 1 g (0.02 mol/l) $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+\text{ClO}_4^-$ – bildet sich bei 75 V Klemmspannung, Stromdichte 1 mA/cm^2 , in ca. 95proz. Stromausbeute bei Raumtemperatur Hexamethyldisilan. Das durch Destillation isolierte und anhand von Siedepunkt und Raman-Spektrum identifizierte Produkt ist frei von Hexamethyldisiloxan. Die Mengenausbeute hängt natürlich von der Dauer der Elektrolyse ab, z. B. wurden nach 4 Tagen 10 g $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ erhalten.

Die Methode verspricht eine große Anwendungsbreite. Triphenylchlorsilan lässt sich in Hexaphenyldisilan umwandeln, aber auch difunktionelle Verbindungen wie Diphenyldichlorsilan reagieren zu noch nicht näher charakterisierten Oligomeren und Polymeren (nicht destillierbare Öle). Da im Falle getrennter Elektrodenräume das Substrat nur mit dem Elektrodenmaterial in Berührung kommt und im Gegensatz zur „Wurtz-Reaktion“ auch Umsetzungen bei tieferen Temperaturen möglich sind, erscheint die Methode auch für komplizierte und empfindliche Halogensilane geeignet.

Eingegangen am 13. Februar,
in veränderter Form am 11. März 1976 [Z 429]

CAS-Registry-Nummern:

Me₃SiSiMe₃: 1450-14-2 / Trimethylchlorsilan: 75-77-4.

[1] Zusammenfassung: E. Hengge, Fortschr. Chem. Forsch. 51, 1 (1974).