

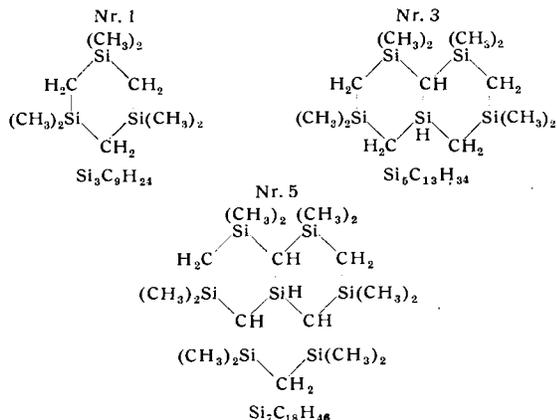
Zur Nomenklatur ringförmiger Silicium-methylen-Verbindungen (Cyclocarbosilane)

Von Doz. Dr. G. FRITZ

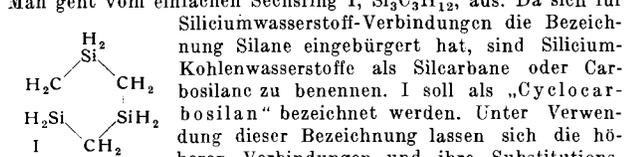
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Münster/Westf.

Es sind ringförmig gebaute siliciumorganische Verbindungen und deren Derivate bekannt geworden¹⁻³, in denen die Si-Atome über je ein C-Atom verbunden sind. Aus dem Si(CH₃)₄ sind Verbindungen folgender Summenformeln gewonnen worden:

1. Si₃C₉H₂₄, 2. Si₄C₁₁H₂₈, 3. Si₅C₁₃H₃₄, 4. Si₆C₁₄H₃₆, 5. Si₇C₁₈H₄₆, 6. Si₈C₂₀H₅₀. Es sind kondensierte Sechsringe, die abwechselnd ein Si-Atom und ein C-Atom im Ring enthalten¹.

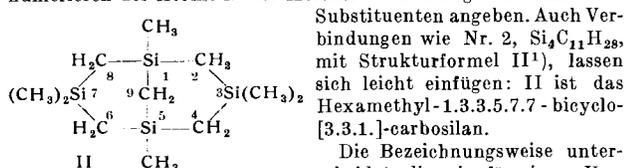


Es erscheint zweckmäßig, folgende Nomenklatur einzuführen: Man geht vom einfachen Sechsring I, Si₃C₉H₁₂, aus. Da sich für Siliciumwasserstoff-Verbindungen die Bezeichnung Silane eingebürgert hat, sind Silicium-Kohlenwasserstoffe als Silcarbane oder Carbosilane zu benennen. I soll als „Cyclocarbosilan“ bezeichnet werden. Unter Verwendung dieser Bezeichnung lassen sich die höheren Verbindungen und ihre Substitutionsprodukte einfach und übersichtlich benennen. So ist Verbindung



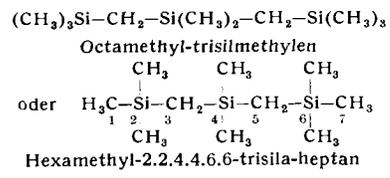
Nr. 1 Si-Hexamethyl-cyclocarbosilan,
Nr. 3 Si-Octamethyl-bicyclocarbosilan,
Nr. 5 Si-Dodecamethyl-tricyclocarbosilan,
Verbindung Nr. 6, die aus vier kondensierten Sechsringen besteht, Si-Dodecamethyl-tetracyclocarbosilan.

Entsprechend den Gewohnheiten lassen sich nach Durchnumerieren der Atome in der Molekel die Stellung der einzelnen Substituenten angeben. Auch Verbindungen wie Nr. 2, Si₄C₁₁H₂₈, mit Strukturformel II¹, lassen sich leicht einfügen: II ist das Hexamethyl-1.3.3.5.7.7-bicyclo-[3.3.1]-carbosilan.



Die Bezeichnungsweise unterscheidet die ringförmigen Verbindungen von den linear gebauten Silicium-methylen-Verbindungen.

Von diesen sind die ersten Glieder dargestellt worden⁴) und in Anlehnung an die Paraffine benannt, z. B.



Eine Unterscheidung der ringförmigen Silicium-methylen-Verbindungen von den linear gebauten ist wünschenswert, weil die Eigenschaften verschieden sind.

Eingegangen am 15. September 1958 [Z 688]

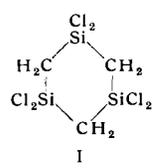
¹) G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem. 286, 149 [1956]; G. Fritz, diese Ztschr. 70, 402 [1958]. - ²) G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. - ³) G. Fritz, Z. Naturforsch. 12b, 66, 123 [1957]; G. Fritz u. G. Teichmann sowie G. Fritz u. J. Grobe, diese Ztschr., folgende Mitteilungen. - ⁴) Sommer, Goldberg, Gold u. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. 69, 980 [1947]; Sommer, Mitsch u. Goldberg, ebenda 71, 2746 [1949].

Cyclocarbosilan und chlorhaltige Derivate

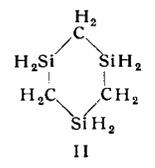
Von Doz. Dr. G. FRITZ und G. TEICHMANN

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Münster/Westf.

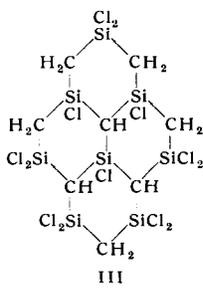
CH₃SiCl₃ läßt sich unter Bildung höherer siliciumorganischer Verbindungen thermisch zersetzen¹). Ähnlich wie beim Si(CH₃)₄²) sind die Bedingungen ausgearbeitet worden, die eine präparative Darstellung der Zersetzungsprodukte bei 710 °C ermöglichen. Aus den Reaktionsprodukten wurde eine leicht ölige Verbindung abgetrennt (Kp₅ 110 °C): Si₃C₃Cl₆H₆. Das gesamte Chlor ist durch Hydrolyse leicht abzuspalten, so daß es am Si gebunden ist. Die Substanz ist frei von Si-H und Si-Si-Bindungen. Demzufolge können die Si-Atome nur über je ein C-Atom verbunden sein, so daß der Verbindung die Formel I zukommt: Si-Hexachlor-cyclocarbosilan.



Analog zur Reaktion des SiCl₄ mit LiAlH₄³) wurde aus I das Grundgerüst, das Cyclocarbosilan, dargestellt. Die Reaktion des I mit LiAlH₄ verläuft sehr stürmisch und quantitativ zu II. II entwickelt mit alkoholischen Alkalien 6 Mol H₂, was die Strukturformel II bestätigt. Cyclocarbosilan ist eine farblose Flüssigkeit, die den charakteristischen unangenehmen, isonitril-artigen Geruch der Si-H-haltigen Alkylsilane besitzt.



Aus den bei der thermischen Zersetzung des CH₃SiCl₃ entstehenden höhermolekularen Produkten konnte eine schmelzbare, intensiv rote, in Benzol lösliche Substanz isoliert werden: Si₅C₆Cl₁₀H₁₃. Das Chlor ist hydrolytisch abzuspalten, so daß es direkt am Silicium gebunden sein muß. Die Verbindung enthält keine Si-Si- oder Si-H-Bindung. Demnach können die Si-Atome nur über je ein C-Atom verbunden sein. Es ergibt sich somit Formel III. III besitzt das gleiche Grundgerüst wie das aus dem Si(CH₃)₄ gewonnene Si₅H₆C₆H₁₃(CH₃)₁₂. Das Si-Dodecamethyl-tetra-cyclocarbosilan (methyliertes Grundgerüst) ist gelb, während III intensiv rot ist.



Eingegangen am 15. September 1958 [Z 689]

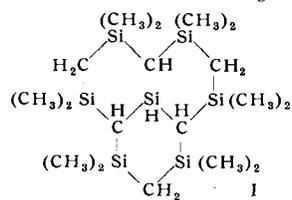
¹) G. Fritz, Z. Naturforsch. 12b, 66 [1957]. - ²) G. Fritz, diese Ztschr. 70, 402 [1958]; G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. - ³) A. E. Finholt, A. I. Bond jr. u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 1190 [1947].

Einfluß der sterischen Verhältnisse auf Hydrolyse und Chlorierung des Si-Dodecamethyl-tricyclocarbosilans und Si-Dodecamethyl-tetra-cyclocarbosilans

Von Doz. Dr. G. FRITZ und J. GROBE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Münster/Westf.

Aus Si(CH₃)₄ wurden pyrochemisch Si₇C₁₈H₄₆ (I) und Si₈C₂₀H₅₀ hergestellt¹), die durch ihre SiH-Bindung reduzierende Eigenschaften besitzen. Beide lassen sich bis zu 50 h mit Lösungen von Natriumpropylat in Propanol und wenig Wasser kochen, ohne daß die SiH-Bindung auch nur annähernd reagiert. Die SiH-Bindung dieser Verbindungen reagiert nur in dem Maße unter H₂-Entwicklung, in dem die Molekel durch Lauge abgebaut wird. Dieses ungewöhnliche²) Verhalten der SiH-Bindung ist sterisch bedingt.



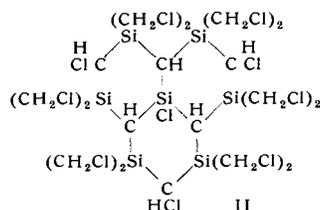
Am Kalottenmodell von I erkennt man, daß an dem den Ringen gemeinsamen Si-Atom die SiH-Bindung durch die umgebenden Methyl-Gruppen so abgeschirmt wird, daß sie einer polaren Sub-

stitutionsreaktion nicht mehr zugänglich sein kann. Ähnlich ist es beim $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$. Die SiH-Bindung in I ist jedoch einer Substitution über eine Radikalreaktion (Photochlorierung) zugänglich. Die in CCl_4 gelösten Verbindungen $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ und $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ wurden bei Eis-Kühlung und UV-Bestrahlung, mehrere Stunden mit Chlor behandelt. Aus $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ entstand $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$. Das Gerüst des Ausgangsstoffes ist erhalten geblieben. Über die Verteilung der 16 Cl-Atome ergibt der Versuch folgendes:

1. Die SiH-Bindung ist bei der Chlorierung vollständig umgesetzt worden. Für das in saurer alkoholischer Lösung hydrolytisch abspaltbare Chlor ergibt die Analyse beim chlorierten $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ Werte, die einer SiH-Bindung entsprechen, wie nach Formel I zu erwarten ist.

2. Die übrigen 15 Cl-Atome sind am C gebunden. In Frage kommen 12 CH_3 , 3 CH_2 und 3 CH-Gruppen. Aus sterischen Gründen ist in I in jeder CH_3 - und CH_2 -Gruppe ein H-Atom durch Chlor ersetzt.

Eine Erhöhung der Chlorierungsdauer auf 9 Stunden ergibt keine weitere Chlor-Aufnahme. Dieser Befund hat sterische Gründe. Formel II gibt die Strukturformel des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$. Die Ergebnisse der Chlorierung stützen die Strukturformel des Ausgangsstoffes. $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$ und das chlorierte $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ sind hellgelbe,



im Vakuum unter 100°C sublimierbare Substanzen, die in ihrer gelben Farbe mit dem Ausgangsprodukt übereinstimmen. Das ist von Interesse, weil die am Si chlorierte Verbindung $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{Cl}_{13}\text{H}_{13}$ mit ähnlichem Grundgerüst³⁾ tiefrot ist.

Eingegangen am 15. September 1958 [Z 690]

¹⁾ G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem. 286, 149 [1956]; G. Fritz, diese Ztschr. 70, 402 [1958]; G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. — ²⁾ Stock u. Somieski, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 146 [1916]; Fr. P. Price, J. Amer. chem. Soc. 69, 2600 [1947]. — ³⁾ G. Fritz u. G. Teichmann, diese Ztschr., vorstehende Mitteil.

Papierchromatographischer Nachweis von Glucose, Fructose und Mannose nebeneinander

Von Prof. Dr. E. PFEIL, A. BAIER
unter Mitarbeit von O. BALZER

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Bei Versuchen, diese drei Zucker nebeneinander zu bestimmen, haben wir durch das Gemisch Essigester:Pyridin:Wasser (7:2:1) in Verbindung mit dem trennscharfen Papier Binzer 202¹⁾ zunächst lediglich eine ausreichende Trennung von Glucose (R_f 0,26) und Mannose (R_f 0,36) erreicht. Fructose läuft dabei wie Mannose. Ein geringer Zusatz von Diphenylborsäure-Aminoethanol (Flavognost-Heyl) aber hebt die R_f -Werte der Fructose an und läßt die der Aldosen praktisch unbeeinflusst (Tabelle 1).

mg Flavognost-						
100 ml	—	100	400	700	1000	1300
R_f -Wert	0,37	0,40	0,48	0,56	0,57	0,57

Tabelle 1. Einfluß von Flavognost auf den R_f -Wert der Fructose. Fließmittel Essigester: Pyridin: Wasser (7:3:2)

Genauere Untersuchungen, auch an Rhamnose, sprechen dafür, daß das Flavognost ähnlich wie seine Muttersubstanz, die Borsäure, mit primären Hydroxyl-Gruppen reagiert, und hierbei die α -Stellung zu einer Carbonyl-Gruppe bevorzugt. Da der entstehende Diphenylborsäureester durch die beiden Phenyl-Reste löslicher in der organischen Phase geworden ist, steigt sein R_f -Wert. Ungeklärt bleibt noch, warum der R_f -Wert der Ketosen kontinuierlich angehoben wird, ohne daß „Schwänze“ auftreten.

Bei der Trennung der Hexosen kann man mit wenig Papier auskommen: Rechteckige Streifen von Filtrierpapier Binzer 202, etwa 21×8 cm, werden wie üblich verwendet, doch läßt man das Fließmittel an dem aus der Kammer herausragenden Teil des Papiers verdunsten (Dochtmethode). Nach 14 bis 16 h bricht man den Versuch ab und entwickelt wie üblich²⁾. Die Laufhöhe der Flecken entspricht einer Steighöhe der Lösungsmittelfront von 50 bis 60 cm. Es ist zweckmäßig, den R_f -Wert der Glucose = 1 zu setzen und alle anderen darauf zu beziehen = R_g -Werte.

	Glucose	Laevulose	Sorbose	Mannose	Galactose	Ribose	Arabinose	Xylose	Rhamnose
R_g I	1,47	1,52	1,19	0,76	3,20	1,87	2,13	3,41	
R_f 0,26	0,36	0,33	0,36	0,18	0,64	0,38	0,50	0,72	

Tabelle 2. R_g -Werte auf Papier Binzer 207. Fließmittel Essigester: Pyridin:Wasser (7:3:2) + 140 mg Flavognost/100 ml

Eingegangen am 24. September 1958 [Z 681]

¹⁾ Wir danken der Fa. J. C. Binzer, Hatzfeld/Eder, für die benötigten Papiere und der Fa. Heyl u. Co., Hildesheim, für die Überlassung von Flavognost. — ²⁾ Vgl. z. B. Nature [London] 164, 443 [1949].

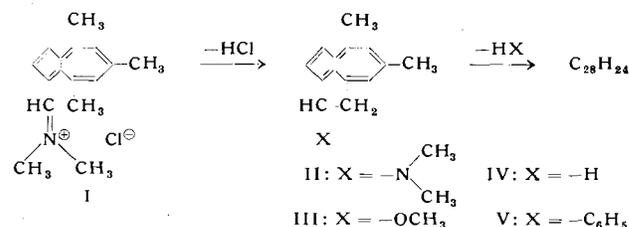
Synthese eines Heptalens

Von Doz. Dr. K. HAFNER

und cand. chem. JOACHIM SCHNEIDER

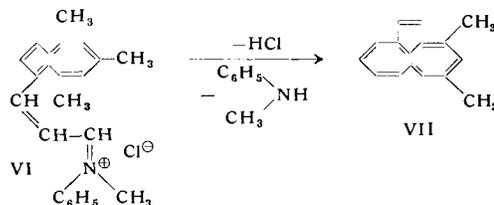
Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Durch Umsetzung des Azulen-Immoniumsalzes I¹⁾ mit Alkali-alkoholat erhielten wir das 1.8-Cyclopenteno-azulen-Derivat II (blaues Öl) in 65% Ausbeute. II läßt sich leicht in III (rotviolette



Kristalle, Fp 40°C), IV (blauviolette Nadeln, Fp 64°C) und V (blauviolette Kristalle, Fp 114°C) umwandeln. Versuche zur Überführung von II, III oder IV in den völlig konjugierten tricyclischen Kohlenwasserstoff, ein Pentalen-Azulen-Derivat, führten bisher stets zu dessen Dimerem.

Im Gegensatz dazu liefert das ebenfalls gut zugängliche vinyloge Immoniumsalz VI²⁾ in Gegenwart von Alkali-alkoholat in einer Ausbeute von 53% unmittelbar VII, das 2.4-Dimethyl-1.10-cyclopenteno-heptalen: dunkelrote quadratische Platten, stabil, Fp 85°C , löslich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe. Sein Spektrum im sichtbaren Gebiet ist dem des Azulens



ähnlich, doch sind die Absorptionsmaxima sehr stark ins langwelligere Gebiet verschoben (λ_{max} . 1073, 1027, 897, 793, 746 m μ). VII bildet ein Trinitro-benzolat vom Fp 207 – 208°C , ist in 50proz. Schwefelsäure mit roter Farbe leicht löslich und kann aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder zurückgewonnen werden. Es läßt sich nach Vilsmeier formylieren sowie nach Friedel-Crafts acetylieren. Diese Eigenschaften sowie einige weitere Beobachtungen sprechen für einen aromatischen Charakter des neuen Heptalen-Derivates.

Näheres über den Verlauf der Synthese und die Darstellung weiterer carbo- und heterocyclischer Verbindungen, die durch das neue Ringschlußverfahren zugänglich sind, berichten wir demnächst.

Eingegangen am 21. Oktober 1958 [Z 682]

¹⁾ K. Hafner, diese Ztschr. 70, 422 [1958]; vgl. auch diese Ztschr. 69, 533 [1957]. — ²⁾ J. Schneider, Diplomarbeit, Marburg 1958.

Neue Darstellungsmethode für Isonitrile

Von Dr. I. UGI und R. MEYER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Phosphoroychlorid entzieht N-monosubstituierten Formamiden in Gegenwart von Basen ein Mol Wasser unter Bildung von Isonitrilen. Als Basen bewähren sich Pyridin (Py) und Kalium-tert.-butylat (Kb). In unpolaren Lösungsmitteln werden höhere Ausbeuten erreicht als in polaren. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über eine O-Acylierung mit anschließender nucleophiler α -Elimination.