

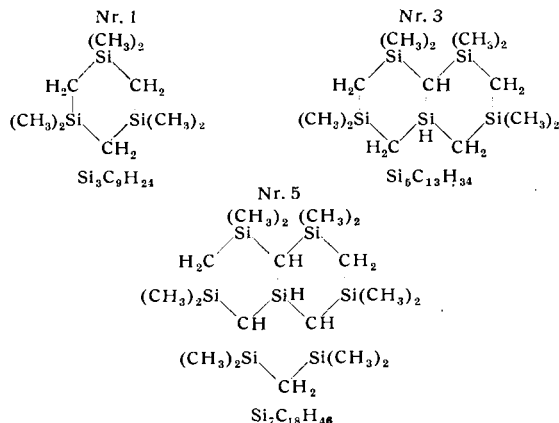
# Zur Nomenklatur ringförmiger Silicium-methylen-Verbindungen (Cyclocarbosilane)

Von Doz. Dr. G. FRITZ

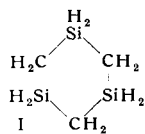
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Münster/Westf.

Es sind ringförmig gebaute siliciumorganische Verbindungen und deren Derivate bekannt geworden<sup>1-3</sup>, in denen die Si-Atome über je ein C-Atom verbunden sind. Aus dem  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  sind Verbindungen folgender Summenformeln gewonnen worden:

1.  $\text{Si}_3\text{C}_9\text{H}_{24}$ , 2.  $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ , 3.  $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{34}$ , 4.  $\text{Si}_6\text{C}_{14}\text{H}_{36}$ , 5.  $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ , 6.  $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ . Es sind kondensierte Sechsringe, die abwechselnd ein Si-Atom und ein C-Atom im Ring enthalten<sup>1</sup>.



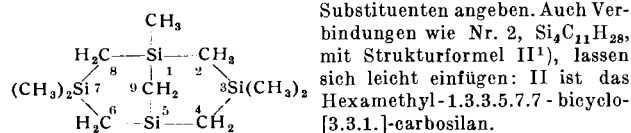
Es erscheint zweckmäßig, folgende Nomenklatur einzuführen: Man geht vom einfachen Sechsring I,  $\text{Si}_3\text{C}_3\text{H}_{12}$ , aus. Da sich für Siliciumwasserstoff-Verbindungen die Bezeichnung Silane eingebürgert hat, sind Silicium-Kohlenwasserstoffe als Silcarbane oder Carbosilane zu benennen. 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.

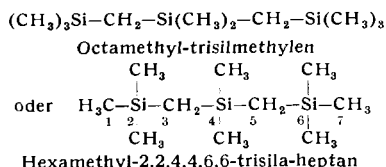
Entsprechend den Gewohnheiten lassen sich nach Durchnummerieren der Atome in der Molekel die Stellungen der einzelnen



Substituenten angeben. Auch Verbindungen wie Nr. 2,  $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ , mit Strukturformel II<sup>1</sup>, lassen sich leicht einfügen: II ist das

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

Von diesen sind die ersten Glieder dargestellt worden<sup>4</sup>) 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]

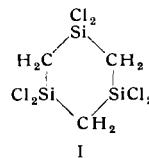
<sup>1</sup>) G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem. 286, 149 [1956]; G. Fritz, diese Ztschr. 70, 402 [1958]. — <sup>2</sup>) G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. — <sup>3</sup>) G. Fritz, Z. Naturforsch. 12b, 66, 123 [1957]; G. Fritz u. G. Teichmann sowie G. Fritz u. J. Grobe,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

# Cyclocarbosilan und chlor-haltige Derivate

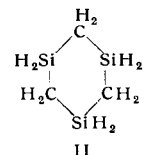
Von Doz. Dr. G. FRITZ und G. TEICHMANN

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Münster/Westf.

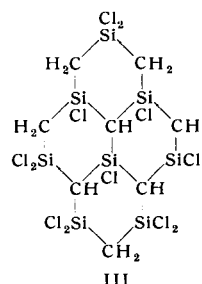
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  läßt sich unter Bildung höherer siliciumorganischer Verbindungen thermisch zersetzen<sup>1</sup>). Ähnlich wie beim  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ <sup>2</sup>) sind die Bedingungen ausgearbeitet worden, die eine präparative Darstellung der Zersetzungsprodukte bei 710 °C ermöglichen. Aus den Reaktionsprodukten wurde eine leicht ölige Verbindung abgetrennt ( $K_p$  110 °C):  $\text{Si}_3\text{C}_3\text{Cl}_6\text{H}_6$ . 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  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>3</sup>) wurde aus I das Grundgerüst, das Cyclocarbosilan, dargestellt. Die Reaktion des I mit  $\text{LiAlH}_4$  verläuft sehr stürmisch und quantitativ zu II. II entwickelt mit alkoholischen Alkalien 6 Mol  $\text{H}_2$ , 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  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  entstehenden höhermolekularen Produkten konnte eine schmelzbare, intensiv rote, in Benzol lösliche Substanz isoliert werden:  $\text{Si}_6\text{C}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_{18}$ . 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  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  gewonnene  $\text{Si}_6\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_{18}(\text{CH}_3)_{12}$ . Das Si-Dodecamethyl-tetra-cyclocarbosilan (methyliertes Grundgerüst) ist gelb, während III intensiv rot ist.



Eingegangen am 15. September 1958 [Z 689]

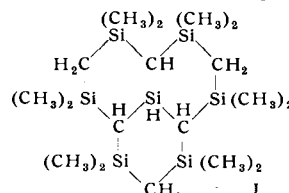
<sup>1</sup>) G. Fritz, Z. Naturforsch. 12b, 66 [1957]. — <sup>2</sup>) G. Fritz, diese Ztschr. 70, 402 [1958]; G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. — <sup>3</sup>) A. E. Finholt, A. I. Bond jr. u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 1190 [1947].

# 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  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  wurden pyrochemisch  $\text{Si}_3\text{C}_3\text{H}_6$  (I) und  $\text{Si}_6\text{C}_6\text{H}_{18}$  hergestellt<sup>1</sup>), 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  $\text{H}_2$ -Entwicklung, in dem die Molekel durch Lauge abgebaut wird. Dieses ungewöhnliche<sup>2</sup>) Verhalten der SiH-Bindung ist sterisch bedingt.



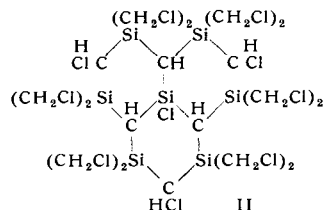
Am Kalottenmodell von I erkennt man, daß an dem den Ringen gemeinsamen Si-Atom die SiH-Bindung durch die umgebenden Methyl-Gruppen so abgeschirmt wird, daß sie einer polaren Sub-

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  $\text{CCl}_4$  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  $\text{CH}_3$ , 3  $\text{CH}_2$  und 3 CH-Gruppen. Aus sterischen Gründen ist in I in jeder  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -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 Grundgerüst<sup>3)</sup> tiefrot ist.

Eingegangen am 15. September 1958 [Z 690]

<sup>1)</sup> 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. — <sup>2)</sup> Slock u. Somieski, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 146 [1916]; Fr. P. Price, J. Amer. chem. Soc. 69, 2600 [1947]. — <sup>3)</sup> 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 202<sup>1)</sup> 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-Aminoäthanol (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  $\alpha$ -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 üblich<sup>2)</sup>. 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
$R_g$ 1	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]

<sup>1)</sup> 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. — <sup>2)</sup> Vgl. z. B. Nature [London] 164, 443 [1949].

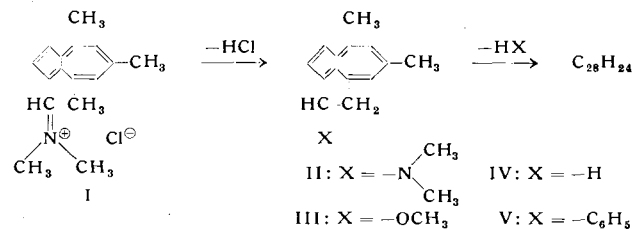
## Synthese eines Heptalens

Von Doz. Dr. K. HAFNER

und cand. chem. JOACHIM SCHNEIDER

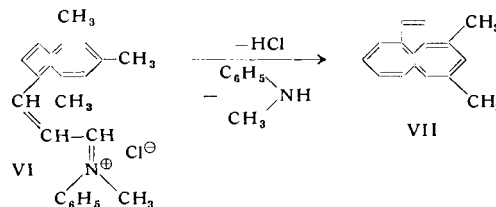
Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Durch Umsetzung des Azulen-Immoniumsalses I<sup>1)</sup> 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 Immoniumsals VI<sup>2)</sup> 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 ( $\lambda_{\text{max}}$  1073, 1027, 897, 793, 746 m $\mu$ ). 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]

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

## Neue Darstellungsmethode für Isonitrile

Von Dr. I. UGI und R. MEYER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Phosphoroxychlorid 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  $\alpha$ -Elimination.