

Synthese und Reaktionen von silicium-, germanium- und zinn-organischen Verbindungen

Von Prof. Dr. A. D. PETROV und Dr. V. F. MIRONOV

Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Institut für organische Chemie, Moskau

Eine vergleichende Untersuchung strukturähnlicher C-, Si-, Ge- und Sn-Verbindungen erscheint vor allem im Hinblick auf den Einfluß des Hetero-Elements auf funktionelle Gruppen in der Kohlenstoff-Kette Interessant. Im Rahmen dieses Aufsatzes wird neues Material besprochen, welches nach dem Erscheinen der Monographie von Rochow, Hurd und Lewis¹⁾ veröffentlicht wurde. Ferner wird die Synthese ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche Si, Ge oder Sn enthalten sowie der Einfluß dieser Elemente auf Isomerisierung, Anlagerungsreaktionen und Polymerisation behandelt.

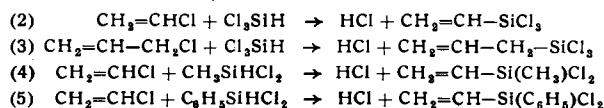
A. Synthese ungesättigter Silicium-, Germanium- und Zinnkohlenwasserstoffe

Alkenylsilane

β -Alkenyl-chlorsilane können in befriedigender Ausbeute nach der direkten Synthesemethode dargestellt werden. Es ist jedoch unzweckmäßig, α -Alkenyl-chlorsilane nach dem gleichen Verfahren darzustellen. Da die Vinylhalogenide in Äther keine Grignard-Reagentien bilden (auf die Synthese der Vinyl-magnesiumhalogenide in Tetrahydrofuran nach Normant gehen wir später ein), untersuchte G. I. Nikisin²⁾ die Möglichkeit, α -Alkenylsilane mittels metallischen Lithiums nach Art einer Wurtzischen Synthese zu gewinnen. Er konnte nach Gl. (1) Trimethyl-isopropenyl-silan in hoher Ausbeute darstellen. Ähnlich wurden die Mono-, Di-,

(1) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{CH}_3\text{-CBr=CH}_2 \xrightarrow{\text{Li}} (\text{CH}_3)_3\text{Si-C(CH}_3\text{)=CH}_2$
Tri- und Tetraisocrotyl-silane dargestellt. Die lithiumorganische Synthese gestattet ferner, außer den Mono- und Polyalkenylsilanen auch die α -Alkenyl-chlorsilane darzustellen, welche beispielsweise nach der natriumorganischen Synthese nicht erhalten werden können (s.u.). Für die Gewinnung derartiger Verbindungen muß man lediglich die Komponenten in der umgekehrten Reihenfolge zusetzen. Durch Zugabe von Isobutenyl-lithium zu $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ wurde 2-Methylpropen-(1)-yl-(1)-dimethylchlorsilan dargestellt und aus SiCl_4 und Isopropenyl-lithium $\text{Cl}_3\text{Si-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ gewonnen.

Die lithiumorganische Synthese ist eine für das Laboratorium bequeme präparative Methode zur Darstellung der α -Alkenylsilane. Eine für die Industrie besonders erfolgversprechende Synthesemethode der α - und β -Alkenyl-chlorsilane ist das von uns³⁾ entwickelte Verfahren der Hochtemperaturkondensation. Man läßt ein Quarz- oder Eisen-Rohr bei 550 bis 650 °C von einem Gemisch aus einem Vinyl- oder Alkyl-chlorid und einem Wasserstoff-silan durchströmen, z. B.:

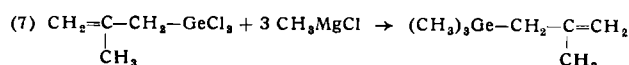
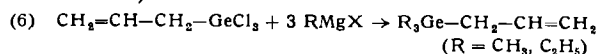


Die Ausbeuten liegen beträchtlich höher als bei der Gewinnung der Verbindungen nach anderen Methoden. Beispielsweise erhält man nach Gl. (2) Vinyl-trichlorsilan mit 60 % Ausbeute, während sie bei der direkten Synthese kaum 4 bis 5 % ausmacht.

Alkyl- und Alkenylgermane

Petrov, Mironov und Dolgij⁴⁾ haben zum ersten Male die direkte Synthese für die Darstellung ungesättigter ger-

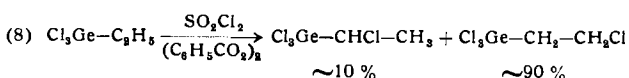
maniumorganischer Verbindungen angewandt und ausgehend von Alkyl- und Methallylchlorid in hoher Ausbeute die Alkyl- und Methallyl-trichlorgermane dargestellt. Durch Einwirkung von Grignard-Reagentien auf die letzteren konnten ungesättigte tetrasubstituierte Germane synthetisiert werden, z. B.:



Bei der direkten Synthese germaniumorganischer Verbindungen aus einem Alkylhalogenid (z. B. CH_3Cl oder CH_3Br) und einer Kupfer-Germanium-Legierung hängt das Verhältnis der Ausbeuten an $(\text{CH}_3)_2\text{GeX}_2$ (I) und CH_3GeX_3 (II) sehr stark vom Kupfer-Gehalt in der Legierung oder im Gemisch ab^{4,5)}. Mit steigendem Kupfer-Gehalt verringert sich die Ausbeute an I, während die Ausbeute an II steigt. Ähnlich wirkt die Erhöhung der Synthesetemperatur auf 550 °C, wodurch die Bildungsgeschwindigkeit der Alkyl-chlorgermane etwas gesteigert wird. Nach der direkten Synthesemethode können auch die Alkyl-zinnhalogenide dargestellt werden⁶⁾.

Im Gegensatz zur direkten Synthese der Alkyl-chlorsilane, bei der man als Nebenprodukt beträchtliche Mengen RSiHCl_2 erhält, entstehen bei der direkten Synthese der Alkyl-chlorgermane und -stannane derartige Verbindungen vom Typ RMeHCl_2 nicht. Dagegen kann man beim Durchblasen von HCl durch die Kupfer-Germanium-Masse ein Gemisch von GeCl_4 und HGeCl_3 gewinnen, während die Darstellung einer Verbindung mit Sn-H-Bindung auf diesem Wege nicht gelingt. Hydrogen-stannane wurden durch Einwirkung von Lithium-aluminiumhydrid auf die Sn-Cl-Bindung dargestellt⁷⁾.

Vinyl-trichlorgerman ließ sich durch direkte Synthese nicht gewinnen. Diese Verbindung wurde durch Chlorierung von Äthyl-trichlorgerman und anschließend HCl-Abspaltung dargestellt. Die Chlorierung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeCl}_3$ durch Sulfurylchlorid, das für die Chlorierung siliciumorganischer Verbindungen häufig angewandt wird, ergab α - und β -Chloräthyl-trichlorgerman im Verhältnis 1:9^{4,8)}.



Bei der Chlorierung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ durch Sulfurylchlorid entstehen α - und β -Chloräthyl-trichlorsilan im Verhältnis 1:2,5⁹⁾. Folglich weist die $\text{Cl}_3\text{Ge-}$ Gruppe einen beträchtlich höheren orien-

¹⁾ E. G. Rochow, D. T. Hurd u. R. N. Lewis: The Chemistry of Organometallic Compounds, John Wiley and Sons, Inc., New York 1957.

²⁾ A. D. Petrov u. G. I. Nikisin, J. allg. Chem. (russ.) 26, 1233 [1956].

³⁾ V. F. Mironov, A. D. Petrov u. V. V. Pisarenko, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 124, 102 [1959].

⁴⁾ A. D. Petrov, V. F. Mironov u. I. E. Dolgij, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1956, 1146.

⁵⁾ V. A. Ponomarenko, G. Ja. Vzenkova, ebenda 1957, 994.

⁶⁾ A. Smith u. E. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 75, 4103 [1953]; A. V. Abramova, N. N. Severina, K. A. Kočetkov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 128, 302 [1959].

⁷⁾ J. Van der Kerk u. I. Noltes, J. appl. Chem. 7, 356 [1957].

⁸⁾ A. D. Petrov, V. F. Mironov, V. A. Ponomarenko u. E. A. Černyšev, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 97, 637 [1954].

⁹⁾ L. H. Sommer u. W. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. 68, 485 [1946].

tierenden Effekt als die Cl_3Si -Gruppe auf. Dieser Effekt tritt auch darin in Erscheinung, daß die Chlorierung von Methyltrichlorgerman durch SO_2Cl_2 trotz genügend hoher Reaktionstemperatur nicht gelang, wogegen CH_3SiCl_3 , das sich durch SO_2Cl_2 bei niedriger Temperatur nicht chlorieren läßt, bei erhöhter Temperatur chloriert werden kann.

Die Dehydrochlorierung des β -Chloräthyl-trichlorgermans durch Chinolin lieferte Vinyl-trichlorgerman in einer Ausbeute von 26%:

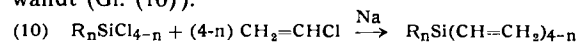


Später wurde gefunden, daß die Chlorierung auch mit Chlor-Gas möglich ist, und die Ausbeute an Vinyl-trichlorgerman konnte auf 43% erhöht werden.

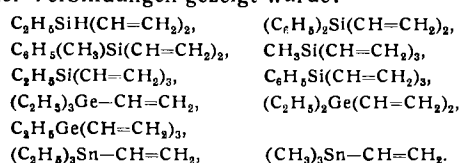
Methyl-trichlorgerman, das sich durch SO_2Cl_2 nicht chlorieren läßt, kann mit Chlor-Gas chloriert werden, wenn man das Reaktionsprodukt sofort entfernt und so vor weiterer Chlorierung schützt¹⁰. Unter diesen Bedingungen wurden Ausbeuten von 18,5% $\text{ClCH}_2-\text{GeCl}_3$ und 43% $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{GeCl}_3$ erzielt. Bei der Chlorierung von CH_3SiCl_3 unter den gleichen Bedingungen wurde Chlormethyl-trichlorsilan in über 50% Ausbeute gewonnen. Bekanntlich wird $\text{ClCH}_2-\text{SiCl}_3$ wesentlich rascher als CH_3SiCl_3 chloriert. Es darf angenommen werden, daß im Falle der Chlorierung der Germanium-Analogen diese Regel, bedingt durch den Einfluß der Cl_3Me -Gruppe, noch schärfer ausgeprägt ist, so daß die Ausbeute an Dichlorid steigt.

Polyalkenyl-silane, -germane und -stannane

Die Methode der Chlorierung und HCl-Abspaltung eignet sich lediglich für die Synthese von Monovinyl-Derivaten des Siliciums oder Germaniums. Für die Synthese der Di- und Polyvinylsilane wurde sowohl von Kanasachi¹¹) als auch von uns¹²) die Kondensation der Chlorsilane mit Vinylchlorid unter der Einwirkung von Natrium angewandt (Gl. (10)).



Dimethyl-divinylsilan entsteht mit 20% Ausbeute, während Diäthyl-divinylsilan nach diesem Verfahren nicht synthetisiert werden konnte. Als bessere und universellere Synthesemethode der Vinyl-Derivate des Siliciums, Germaniums und Zinns erwies sich die Normant-Methode¹³) (Kondensation der Halogenide mit $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{MgBr}$ in Tetrahydrofuran), wie dies u. a. am Beispiel der Darstellung folgender Verbindungen gezeigt wurde:

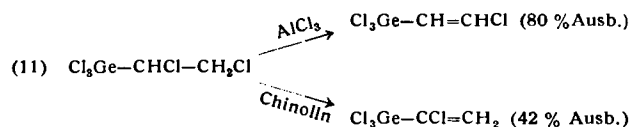


Einfluß der Stellung des Chlors auf die HCl-Abspaltung aus Chloralkyl-silanen und -germanen

Bei der HCl-Abspaltung durch Chinolin sowohl aus β - und γ -Chlorpropyl-silanen als auch aus den erstmals synthetisierten β - und γ -Chlorisobutyl-trichlorsilanen ergab sich, daß lediglich die β -Isomeren dabei α -Propenyl-trichlorsilan (61%) bzw. 2-Methylpropen-(1)-yl-(1)-trichlorsilan (76%) lieferten, während die γ -Isomeren HCl überhaupt nicht abspalteten¹⁴). Bei der Dehydrochlorierung mit AlCl_3 bilden, wie dies Bailey und Pines¹⁵) gezeigt ha-

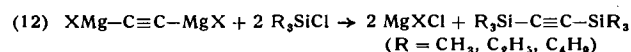
ben, die α -, β - und γ -Chlorpropyl-trichlorsilane in guter Ausbeute ein Gemisch von Allyl- und α -Propenyl-trichlorsilan.

α,β -Dichloräthyl-trichlorsilan liefert bei der Dehydrochlorierung mit AlCl_3 β -Chlorvinyl-trichlorsilan, während bei der Dehydrochlorierung mit Chinolin α -Chlorvinyl-trichlorsilan entsteht¹⁴). Kürzlich wurde gezeigt, daß sich nach einem ähnlichen Schema auch die α - und β -Chlorvinyl-trichlorgermane bilden¹⁶).

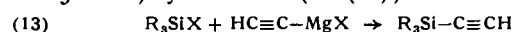


Alkynyl-silane und -germane

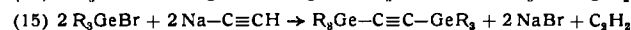
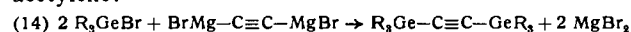
Symmetrische Acetylen-silicium-Verbindungen können nach Gl. (12) aus dem symmetrischen Komplex von Jotzitsch dargestellt werden¹⁷), wobei die Ausbeute um so mehr absinkt, je größer R wird.



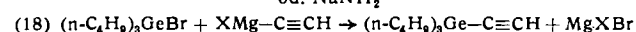
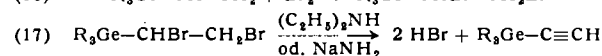
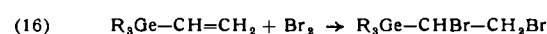
Asymmetrische monosubstituierte Silyl-acetylene werden zweckmäßig in Tetrahydrofuran nach der Methode von Jones¹⁸) synthetisiert (Gl. (13)).



Hartmann und Ahrens¹⁹) erhielten aus R_3GeBr und $\text{BrMg}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgX}$ oder $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Na}$ Bis-trialkylgermyl-acetylene:

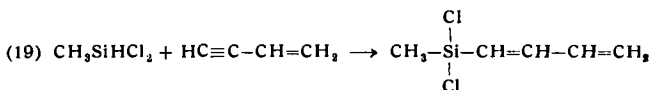


Kürzlich wurden monosubstituierte Acetylen-Verbindungen des Germaniums von P. Mazerolles²⁰) nach Gl. (16) und (17) synthetisiert. Die HBr-Abspaltung gelang durch Einwirkung von Natriumamid oder Diäthylamin. Ferner ließen sich Germylacetylene nach der Jones'schen Technik in Tetrahydrofuran darstellen (Gl. (18)). Nach der gleichen Methode synthetisierte Mazerolles Triäthyl-propargylgerman, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ sowie 1-Tributylgermylhexin-(1), $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$.

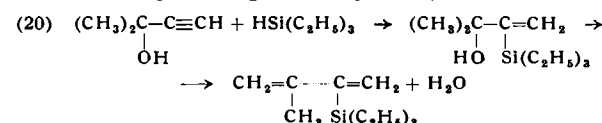


Silyl-diene

Mit hoher Ausbeute verläuft die Anlagerung von Methyl-dichlorsilan (in Gegenwart von H_2PtCl_6) an Vinylacetylen, wobei sich Methyl-butadienyl-dichlorsilan bildet²¹).



Durch Addition von Trialkylsilanen an Dimethyl-acetylenylcarbinol (oder dessen Analoge) entstehen monomere, silicium-haltige Analoge des Isoprens²²).



¹⁰) V. F. Mironov, Ju. P. Egorov u. A. D. Petrov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 1400.

¹¹) M. Kanasachi, Bull. chem. Soc. Japan 26, 493 [1953].

¹²) A. D. Petrov, V. F. Mironov u. V. G. Gluhovcev, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1956, 461.

¹³) A. D. Petrov u. V. F. Mironov, ebenda 1957, 1491; V. F. Mironov, A. D. Petrov u. N. G. Maksimova, ebenda 1959, 1954; H. Normant, Bull. Soc. chim. France 1957, 728; ebenda 1959, 1764.

¹⁴) A. D. Petrov, V. F. Mironov u. D. Mašanuker, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1956, 550.

¹⁵) D. Bailey u. A. Pines, Ind. Engng. Chem. 46, 2363 [1954].

¹⁶) V. F. Mironov, N. G. Džurinskaja u. A. D. Petrov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, 98 [1960].

¹⁷) A. D. Petrov u. L. L. Žukovskaja, ebenda 86, 551 [1952].

¹⁸) E. Jones, L. Skattebol u. M. Whiting, J. org. Chemistry 21, 4765 [1956].

¹⁹) H. Hartmann u. J. F. Ahrens, Angew. Chem. 70, 75 [1958].

²⁰) P. Mazerolles, Dissert., Universität Toulouse 1959, S. 26.

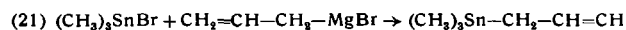
²¹) A. D. Petrov u. S. I. Sadyh-zade, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1958, 513.

²²) A. L. Petrov u. L. L. Žukovskaja, J. allg. Chem. (russ.) 25, 1128 [1955].

Dien-Derivate des Germaniums sind noch nicht dargestellt worden.

Alkenyl-stannane

Eine große Zahl von Vinyl-Derivaten des Zinns wurde nach der *Normant*-Methode gleichzeitig von *Seyferth*²³⁾ und *Rosenberg*²⁴⁾ hergestellt. Trimethyl-allylzinn konnten wir nach Gl. (21) synthetisieren⁴⁾.



Außerdem wurden Alkyl- und Aryl-allyl-stannane von *Gilman*²⁵⁾, *Austin*²⁶⁾ sowie *Kotton* und *Kisileva*²⁷⁾ dargestellt.

B. Reaktionen ungesättigter Silicium-, Germanium- und Zinnkohlenwasserstoffe

Alkenyl-Derivate

Bei der Chlorierung und Dehydrochlorierung der Alkyl-Derivate des Siliciums und Germaniums konnte der Einfluß dieser Elemente auf den Reaktionsablauf lediglich qualitativ bewertet werden. Eine quantitative Gegenüberstellung gestattet die Addition von Dirhodan an die Mehrfachbindung von Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{Me} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

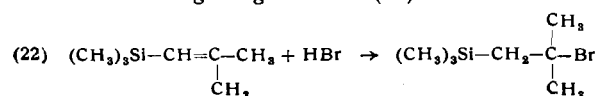
Dirhodan lagert sich genügend langsam an Verbindungen vom Typ $\text{R}_3\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}_2$ an, während Brom beispielsweise an $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}_2$ bereits nach 1 h zu 100% addiert ist. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in Vinyl-metall-Verbindungen der 4. Hauptgruppe in der Reihenfolge $\text{C} < \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ anwächst¹⁰⁾.

In Tabelle 1 sind die charakteristischen Frequenzen der Gruppe $\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}_2$ und ihre Intensitäten angeführt. Wir sehen, daß die Frequenzwerte beim Übergang von $\text{Me} = \text{C}$ zu $\text{Me} = \text{Sn}$ sinken. Ebenso verringert sich die Frequenz der charakteristischen Linie der Mehrfachbindung in den *Raman*-Spektren dieser Verbindungen.

Verbindung	charakteristische Frequenz [cm^{-1}]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1648(70) 1424(11) 1311(20) 3080(15)
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1595(50) 1406(45) 1272(30) 3050(20)
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1594(33) 1400(40) 1263(26) 3040(15)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1581(27) 1393(35) 1250(35) 3027(25)

Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen und deren relative Intensitäten für die $\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppierung in Trimethyl-vinyl-metall-Verbindungen der 4. Hauptgruppe

Die Reaktionsfähigkeit der Alkenyl-silane, die eingehender untersucht worden ist als die der Alkenyl-germane und -stannane, ist sowohl von ihrer Struktur als auch von der Lage der Mehrfachbindung gegenüber dem Silicium-Atom abhängig. Während die β -, γ - und δ -n-Alkenylsilane mit endständiger Doppelbindung HBr nach der Regel von *Markownikow* anlagern, addieren α -n-Alkenylsilane, wie die Beispiele $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ zeigen, HBr entgegen dieser Regel. Im Falle verzweigter α -Alkenylsilane (1-Trimethylsilyl-2-methyl-propylen-(1)) verläuft die Anlagerung nach Gl. (22).



²³⁾ D. Seyferth u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 79, 515 [1957].

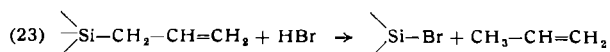
²⁴⁾ S. Rosenberg, A. Gibbons u. H. Ramsden, ebenda 79, 2137 [1957].

²⁵⁾ H. Gilman u. J. Gisch, J. org. Chemistry 20, 763 [1955].

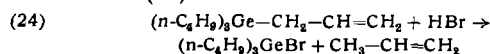
²⁶⁾ P. Austin, J. Amer. chem. Soc. 53, 3514 [1931].

²⁷⁾ M. M. Kotton u. T. M. Kisileva, J. allg. Chem. (russ.) 27, 2533 [1957].

Bei β -ständiger Doppelbindung findet im allgemeinen teilweise oder sogar vollständige β -Eliminierung statt:



*Mazerolles*²⁸⁾ beobachtete bei der Einwirkung von HBr auf Tributyl-allylgerman ganz analog vollständigen Zerfall nach Gl. (24).

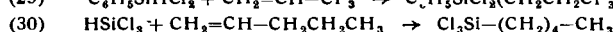
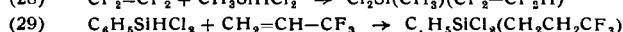
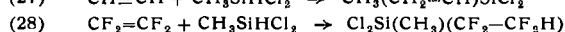
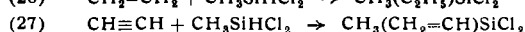
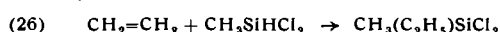


Vinylgerman soll nach *Mazerolles*²⁸⁾ HBr nach der Regel von *Markownikow* addieren. Dies ist aber wenig wahrscheinlich, da



Ge kaum einen anderen Einfluß als Si auf die Anlagerung von HBr ausüben wird; außerdem zersetzte sich das Brom-Derivat unter Bildung von $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeBr}$, was bei α -Stellung des Broms kaum der Fall sein würde.

Interessante Resultate liefert die Anlagerung von Hydrogensilanen und Hydrogengermanen an Alkene und Alkenyl-halogenide. In Gegenwart von *Speyer*-Platinkatalysator (H_2PtCl_6) verlaufen leicht die folgenden und ähnliche Reaktionen:



Lesbre und *Satge*²⁹⁾ synthetisierten kürzlich germanium-organische Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe in der Alkyl-Kette und zeigten, daß für die Anlagerung von Trialkyl-germanen an Allylalkohol oder Acrolein die Gegenwart eines Katalysators (Benzoylperoxyd oder Platin) erforderlich ist, während die Addition an Acrylnitril, Acrylsäure oder Acrylsäureester ohne Katalysator beim Kochen unter Rückfluß verläuft.

Petrov, *Mironov* und *Džurinskaja*³⁰⁾ fanden, daß Trichlorgerman auch in Abwesenheit von Katalysatoren oder Initiatoren sich bereits bei Zimmertemperatur energisch an Olefine, Acetylen, Acrylnitril, Allylacetat, Allylalkohol und sogar Vinylchlorid und β -Chlorvinyl-trichlorsilan addiert. Die Ausbeuten sind in Tabelle 2 enthalten.

ungesättigte Verbindung	Reaktionsprodukt	Ausb. [%]
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{GeCl}_3$	55
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$..	$n-\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{GeCl}_3$	55
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{GeCl}_3$	90
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	53
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	77
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$	$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$	83
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	32
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CHCl}$	$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$	52

Tabelle 2. Ausbeuten bei der Addition von Trichlorgerman an ungesättigte Verbindungen³⁰⁾

Offensichtlich ist bei derartigen Additionsreaktionen Trichlorgerman wesentlich aktiver als Trichlorsilan. Anhand der *Raman*-Spektren konnten wir zeigen³¹⁾, daß HGeCl_3 sich an $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ unter Bildung von β -Chloräthyl-trichlorgerman ($\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{GeCl}_3$) anlagert, während HSiCl_3 ausschließlich α -Chloräthyl-trichlorsilan ($\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{SiCl}_3$) bildet. Ferner lagert sich HSiCl_3 an 1,2-Dichloräthylen, Trichloräthylen sowie Tetrachloräthylen nur unter energischen Bedingungen und mit niedrigen Ausbeuten an, wogegen sich HGeCl_3 an diese halogenierten Äthylene ohne

²⁸⁾ P. Mazerolles, Dissert., Universität Toulouse 1959, S. 74.

²⁹⁾ M. Lesbre u. J. Satge, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 247, 471 [1958].

³⁰⁾ A. D. Petrov, V. F. Mironov u. N. Džurinskaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 128, 302 [1959].

³¹⁾ V. F. Mironov, N. Džurinskaja u. A. D. Petrov, ebenda 131, 98 [1960].

Katalysatoren in hoher Ausbeute addiert. Diese Unterschiede sind anscheinend auf den höheren Ionisationsgrad der H-Ge-Bindung infolge des stärkeren Metall-Charakters des Germaniums zurückzuführen.

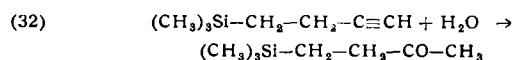
Beim Titrieren von β -Chlorvinyl-trichlorgerman mit 0,1 n KOH-Lösung werden lediglich drei Chlor-Atome verseift; demnach findet, genau wie im Falle des Silicium-Analogons, kein Zerfall unter Bildung von Acetylen statt, der beim Titrieren der analogen Zinn- und Blei-Verbindungen beobachtet wird:



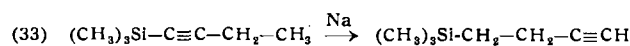
Diese und die anderen besprochenen Reaktionen sowie optische Untersuchungen beweisen die nahe Verwandtschaft analoger Verbindungen von Si und Ge, während sich die Sn-Verbindungen in ihren Eigenschaften von den Si- und Ge-Verbindungen deutlich unterscheiden.

Acetylen-Derivate

Die α - und β -Silyl-alkine $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ und $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3$) erlitten beim Versuch der Wasser-Anlagerung schon unter milden Bedingungen Zerfall an der Si-C-Bindung. Lediglich γ -Silyl-alkine addierten ohne weiteres H_2O unter Bildung des Ketons³².

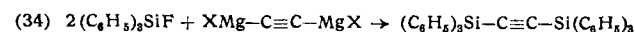


Das 1-Trimethylsilyl-butin-(3) wurde aus 1-Trimethylsilyl-butin-(1) durch Erhitzen mit Natrium (Umlagerung disubstituierter Acetylene in monosubstituierte nach A. E. Favorski) synthetisiert (Gl. (33)). Die umgekehrte Um-

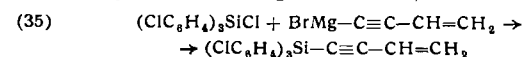


wandlung der monosubstituierten Silyl-acetylene in disubstituierte gelang nicht, weil unter der Einwirkung von KOH die Si-C-Bindung gesprengt wurde³²). Die Isomeren-Umwandlung der Germanium- und Zinn-acetylene wurde noch nicht untersucht.

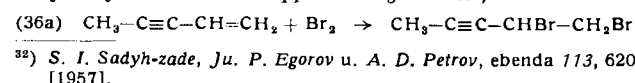
Mit aliphatischen tertiären Alkylhalogeniden reagiert der symmetrische Komplex von Jotzitsch bekanntlich nicht; er reagiert lediglich mit aktiven Halogeniden wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$. Das umgekehrte Bild finden wir im Falle der tertiären Silylhalogenide: aliphatische Silylhalogenide reagieren mit dem symmetrischen Komplex von Jotzitsch in hoher Ausbeute, während Triphenyl-chlorsilane nicht reagieren. Erst bei Austausch von Chlor gegen Fluor gelang die Reaktion infolge der höheren Reaktionsfähigkeit der Si-F-Bindung.



Ein ähnliches Bild ergab sich bei der Synthese der Buten-(3)-in-(1)-yl-(1)-silane. Aliphatische Siliciumhalogenide wurden mit $\text{BrMg}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ in guter Ausbeute zu Buteninsilanen kondensiert, während Triphenyl-chlorsilan nicht reagierte. Die Reaktion konnte aber sowohl mit Triphenyl-fluorsilan als auch durch Einführung von Chlor (eines Substituenten mit positiver Hammett-Konstante) in den Phenyl-Rest erzwungen werden³³).



Diese Tatsachen zeugen von einem gewissen Gegensatz der Eigenschaften des Triphenyl-chlormethans und seines Silicium-Analogons. In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, daß sich Brom an die Dreifachbindung der Buten-(3)-in-(1)-yl-(1)-silane anlagert. Dagegen wird Brom im Falle alkyl-substituierter Vinylacetylene an der Doppelbindung addiert, was auf eine



³² S. I. Sadyh-zade, Ju. P. Egorov u. A. D. Petrov, ebenda 113, 620 [1957].

³³ A. D. Petrov, S. I. Sadyh-zade u. V. M. Vdovik, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1955, 181.

Verschiebung der Elektronen unter der Einwirkung der Substituenten nach der Doppelbindung hin zurückzuführen ist. Im Falle der Trialkylsilyl-alkene sind die Elektronen anscheinend nach dem Silicium-Atom hin verschoben³⁴):



Polymerisation

Wir haben die Polymerisation der Alkenylsilane³⁵⁻³⁷) an 47 Verbindungen und die Polymerisation der Alkenylgermane³⁸) an fünf Verbindungen untersucht. Unter den Bedingungen der Radikalpolymerisation (Gegenwart von tert.-Butylperoxyd) bei 5500 atm und 130 °C bilden die Monoalkenylsilane flüssige Polymere von niedrigem Molekulargewicht (Dimere bis Hexamere). Die Polyalkenylsilane (Di- und Triallylsilane sowie Tetraallyl- und Tetraisobutenyl-silane) polymerisieren vollständig zu dreidimensionalen Polymeren, deren Zersetzungstemperatur oberhalb 250 °C liegt. Methyl-triallylsilan polymerisiert unter hohem Druck (5500 atm) innerhalb 6 h zu einem festen, glasartigen Produkt, das ebenfalls dreidimensional vernetzt ist; unter gleichen Bedingungen, aber ohne Anwendung von Druck, bildet es ein gallertartiges Polymeres.

Trichlor-alkenylsilane (Trichlor-methallylsilan und Trichlor-vinylsilan) polymerisieren fast gar nicht. Wesentlich besser verläuft die Polymerisation der Trialkyl-alkenylsilane, und besonders weit geht sie im Falle der Trialkoxy-alkenylsilane.

Unter den Bedingungen der ionischen Polymerisation (AlCl_3) sind Alkenylsilane wenig aktiv. Im Falle des 1-Triäthylsilyl-2-methyl-propylen-(1) bildet sich ein Tetrameres bei der Radikalpolymerisation, ein Trimeres bei der ionischen Polymerisation.

Monomere mit drei Äthyl-Gruppen polymerisieren weiter als Monomere mit drei Methyl-Gruppen. Wir sind geneigt, dies darauf zurückzuführen, daß bei den Verbindungen mit Triäthyl-silyl-Resten eine σ - σ -Konjugation vorliegt, welche bei Trimethylsilyl-Verbindungen fehlt.

Die Polymerisation der Vinylsilane verläuft weiter als die der Allylsilane. Während Allyl-triäthylsilan unter den erwähnten Standardbedingungen (130 °C, 6000 atm) ein Polymeres vom Polymerisationsgrad 5 in 20% Ausbeute liefert, bildet Vinyl-triäthylsilan ein Polymeres vom Polymerisationsgrad 8 in 40% Ausbeute.

Natta³⁹) untersuchte kürzlich die stereospezifische Polymerisation der Alkenylsilane. Im Gegensatz zur Radikalpolymerisation der Alkenylsilane gelang es, hochmolekulare Verbindungen allein aus Allylsilanen darzustellen.

Copolymerisation

Neben der Polymerisation der Alkenylsilane haben wir auch die Copolymerisation der Alkenylsilane mit Methylmethacrylat sowohl unter hohem als auch unter 1 atm Druck studiert. Von den untersuchten Polyalkenylsilanen bildet nur Tetramethallylsilan mit Methyl-methacrylat ein dreidimensionales Polymeres. Dimethyl-dimethallylsilan und andere Dialkenylsilane bildeten sowohl unter hohem als auch unter 1 atm Druck lineare Polymere.

Aus den thermomechanischen Kompressionskurven der Polymeren und Copolymeren vom dreidimensionalen Typ folgt, daß sie bis zu etwa 400 °C nicht erweichen (bei diesen Temperaturen wurde lediglich eine Verkohlung der Oberfläche der Proben beobachtet).

³⁴ A. D. Petrov, S. I. Sadyh-zade u. Ju. P. Egorov, ebenda 1954, 722.

³⁵ A. D. Petrov, A. M. Poljakova, V. V. Koržak u. V. F. Mironov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 99, 765 [1954].

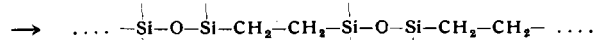
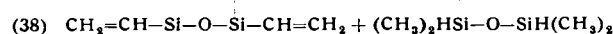
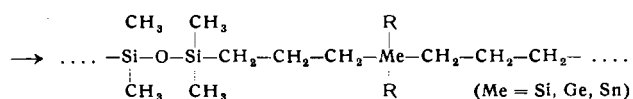
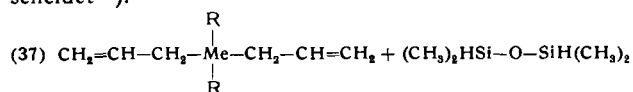
³⁶ V. V. Koržak, A. D. Petrov, N. G. Metveeva, V. F. Mironov et al., J. allg. Chem. russ. 26, 1209 [1956].

³⁷ A. M. Poljakova, V. V. Koržak et al., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1956, 979.

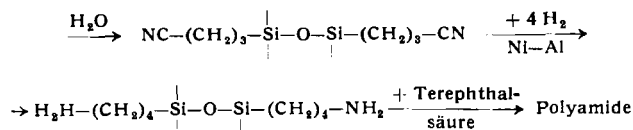
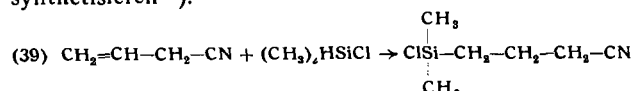
³⁸ V. V. Koržak, A. M. Poljakova, A. D. Petrov u. V. F. Mironov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 112, 436 [1957].

³⁹ G. Natta, H. G. Marzanti u. P. Longi, Chim. e Ind. 40, 813 [1958].

Unter den gleichen Bedingungen wurde die Polymerisation der Mono-, Di- und Triallyl-methylgermane sowie deren Copolymerisation mit Methyl-methacrylat untersucht. Die Ergebnisse ähneln den an entsprechenden Alkenylsilanen gewonnenen Resultaten. Bei Zusatz von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ entsteht in Gegenwart von Wasser ein Dimethylsiloxan-german-Kautschuk, der sich bezüglich seiner Elastizität von reinem Dimethylsiloxan-Kautschuk nur wenig unterscheidet⁴⁰⁾.



Polymere vom gemischten Typ, welche gleichzeitig Kohlenstoff- und Siloxan-Brücken sowie eventuell Germanium-Atome enthalten, lassen sich auch nach Gl. (37) und (38) synthetisieren⁴¹⁾.



⁴⁰⁾ I. K. Stavickij, Hochmolekulare Verbindungen (russ.) 10, 1502 [1959].

⁴¹⁾ V. V. Koržak, A. M. Poljakova, V. M. Bdovin, V. F. Mironov u. A. D. Petrov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 128, 960 [1959].

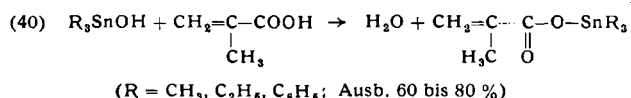
Ähnlich lassen sich durch Addition der Si-H-Bindung an ungesättigte Nitrile Cyanoalkyl-silane gewinnen, deren Hydrierung den Weg zu den Aminen und Polyamiden öffnet⁴²⁾.

Die Polymerisation und Copolymerisation der ungesättigten Zinn-Verbindungen untersuchten Kotton und Mit-arbb.⁴³⁾. Nach ihrer Reaktionsfähigkeit mit HCl, J₂ und HCOOH bilden die Allyl-Derivate des Zinns folgende Reihe:

Tetraallyl-zinn > Diallyl-diphenylzinn > Allyl-triphenylzinn.

Somit wächst die Reaktionsfähigkeit der zinnorganischen Verbindungen mit zunehmender Zahl der Allyl-Reste. Unter den Bedingungen der Radikal-Polymerisation (im Block oder in Lösung) bilden die Allyl-Derivate des Zinns (und ebenso die Vinyl-Derivate) nicht nur keine Polymeren, sondern sie inhibieren sogar die Polymerisation einfacher Vinyl-Derivate. Die Fähigkeit zur Radikal-Polymerisation der Alkenyl-Derivate nimmt folglich von Silicium zu Germanium und weiter zu Zinn ab.

Schließlich gelang Kotton die Darstellung polymerisierbarer Zinn-Verbindungen, und zwar von Triorganostannyl-methacrylaten:



Die Monomeren polymerisieren leicht im Block und in Lösung, und zwar sowohl beim Fehlen von Initiatoren als auch in Gegenwart von Peroxyden und Azo-Verbindungen. Mit Vinyl-Monomeren copolymerisieren sie zu farblosen, durchsichtigen, plastischen Massen.

Eingegangen am 14. Juni 1960 [A 100]

⁴²⁾ A. D. Petrov, L. H. Frejdlin et al., ebenda 129, 1064 [1959].

⁴³⁾ M. M. Kotton, T. M. Kiselev u. N. P. Zapevalov, J. allg. Chem. (russ.) 30, 186 [1960].

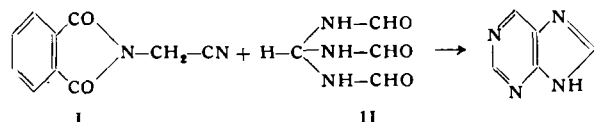
Zuschriften

Eine neue einfache Purin-Synthese

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. F. EFFENBERGER
und cand. chem. G. RAINER

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie
der T. H. Stuttgart

Es ist uns gelungen, durch Umsetzung eines N-acylierten Amino-acetonitrils wie Phthalimidoacetonitril (I) mit Trisformaminomethan (II) in Formamid einfach und in guten Ausbeuten Purin herzustellen.



Das synthetisierte Purin fällt in der bemerkenswerten Ausbeute von 40 % in vorzüglicher Reinheit an. Das Produkt ist fast farblos und schmilzt bei 217 °C (Lit.-Fp 212–213 °C¹⁾). Anstelle von Trisformaminomethan läßt sich mit gleichem Ergebnis auch Formamidacetat verwenden. Über den Ablauf der Reaktion werden wir später berichten.

Da es sich bei beiden Ausgangsverbindungen um sehr leicht zugängliche Substanzen handelt, stellt dieses völlig neue, ausbaufähige Verfahren eine glatte und ergiebige Synthese eines wichtigen Grundkörpers dar.

Eingegangen am 27. Dezember 1960 [Z 34]

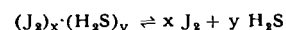
¹⁾ A. Albert u. D. J. Brown, J. chem. Soc. [London] 1954, 2060.

1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff

Von Doz. Dr. J. JANDER und Dipl.-Chem. G. TÜRCK
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brs.,
Anorganische Abteilung

In Dichlormethan löst sich Jod bei +25 °C nur wenig (Sättigungsmolenbruch $\gamma(\text{J}_2) = 0,0135$); die Lösung ist rotviolett. Fügt man H₂S hinzu, so färbt sich die Lösung unter weiterer Aufnahme von Jod rotbraun, und beim raschen Abkühlen auf –90 °C kristallisieren neben schuppenförmigem Jod grünbraune Nadeln aus. Die Reindarstellung der Nadeln gelang bisher nicht.

Die Vorstellungen von der Natur der braunen Jodlösungen^{1,2)} führten uns zu der Annahme, daß in der Lösung ein Komplex der Art $(\text{J}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{S})_y$ vorliegt, der entsprechend dem Gleichgewicht



dissoziiert ist. Die Löslichkeitsmethode von Gröh und Kortüm^{2,3)} bestätigte dies und ergab für 25 °C mit $x = y = 1$ den konzentrationsunabhängigen Wert von

$$K_Y = \frac{\gamma(\text{J}_2) \cdot \gamma(\text{H}_2\text{S})}{\gamma(\text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{S})} = 7,8 \cdot 10^{-2} \pm 5 \%$$

Wir glauben, daß es sich um einen Charge-Transfer-Komplex handelt.

Eingegangen am 19. November 1960 [Z 31]

¹⁾ J. H. Hildebrand u. B. L. Glascock, J. Amer. chem. Soc. 31, 26 [1909]. – ²⁾ J. Gröh, Z. anorg. allg. Chem. 162, 287 [1927]. – ³⁾ G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch. 5a, 544 [1950]. G. Kortüm u. W. M. Vogel, Z. Elektrochem. 59, 16 [1955].