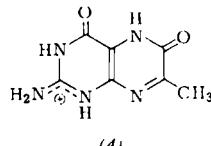
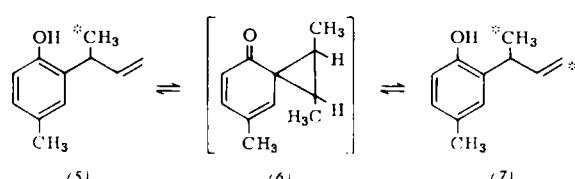


Für 7-Methylxanthopterin wird in CF<sub>3</sub>COOH die mono-protonisierte Lactamstruktur (**4**) bewiesen. Das Spektrum zeigt vier separierte Absorptionen von fünf (1×2 und 3×1) an Stickstoff gebundenen Protonen.



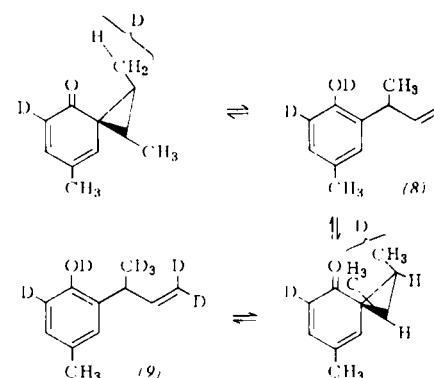
Für den roten Schmetterlings-Farbstoff Erythropterin wird für die C-3-Seitenkette  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH}$  an Stelle der bisher postulierten Enolstruktur  $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$  die Enonstruktur  $=\text{CH}-\text{CO}-\text{COOH}$  abgeleitet, wodurch das für Pteridine ungewöhnliche UV-Spektrum des Naturstoffs eine zwanglose Erklärung findet.

Die unter dem Namen „anomale Claisenumlagerung“ bekannte thermische Umlagerung von 2-( $\alpha$ -Methyl-[<sup>14</sup>C]-allyl)-4-methyl-phenol (5) zu dem zweifach markierten Phenol (7) geht über das von Marvell als Zwischenprodukt postulierte Spirodienon (6).

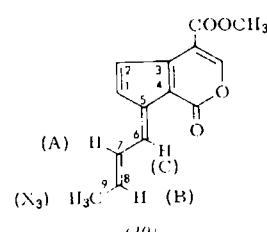


Die Umlagerung des mit Deuterium markierten Phenols (8) in D<sub>2</sub>O führt zu einem Phenol (9), dessen Protonen- und Deuterienresonanz-Spektren zeigen, daß Deuterium im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus nur in die CH<sub>3</sub>- und =CH<sub>2</sub>-Gruppe der Seitenkette eingeführt wird. Die quantitative Auswertung durch elektronische Integration ergibt ferner ein 2:1-Verhältnis für das Ausmaß der Deuterierung in der CH<sub>3</sub>- und der =CH<sub>2</sub>-Gruppe. Dieser

Befund beweist den intramolekularen Verlauf der Umlagerung, da eine Protonenübertragung nur von der cis-ständigen Methylgruppe auf die Carbonylgruppe möglich erscheint.



Die Konfiguration der Seitenkette des Fulvoplumierins (10) lässt sich aus seinem Protonenresonanz-Spektrum unter Verwendung der Spin-Spin Entkopplungs-Methode eindeutig bestimmen. Die Entkopplung der Methylgruppe in dem vorliegenden ABCX<sub>3</sub>-System vereinfacht dieses zu einem ABC- ( $\approx$ ABX)-System, aus welchem auf Grund von  $J_{AB} = 13,9 \pm 0,7$  Hz die trans-Konfiguration der 7,8-Doppelbindung folgt.



Die Konfiguration der 5,6-Doppelbindung lässt sich u.a. aus der Resonanzposition (7,87 ppm von TMS) des Protons an C-6 ableiten. [VR 695]

II. Dresdner Symposium für organische und nichtsilicatische Siliciumchemie

Dresden, 26. bis 30. März 1963

Am II. Symposium für organische Siliciumchemie nahmen etwa 400 Wissenschaftler aus den Ostblockstaaten, aus USA, Jugoslawien, Österreich und der Bundesrepublik teil. Es wurden insgesamt 58 Vorträge, zumeist Kurzvorträge, aus den verschiedensten Gebieten der organischen Siliciumchemie gehalten.

### „Direkte Synthese“

Bei einer systematischen Untersuchung der „Direkten Synthese“ der wichtigsten  $\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ - und  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Chlorsilane verfolgte *V. Bazant*, Prag, den Einfluß von Fremdstoffen im technischen Silicium. Kleine Mengen Aluminium wirken, wie auch *R. Müller*, Radebeul, gefunden hat, durch die Beschleunigung der Reaktion günstig, während die meisten anderen Beimengungen die Ausbeuten an  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  herabsetzen. Aus kinetischen Untersuchungen im statischen und dynamischen System werden Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet. Aus diesen Ergebnissen und dem Studium des Zusatzes von Chlor oder  $\text{HCl}$ , der bei  $\text{CH}_3$ -Verbindungen ausbeuteerhöhend wirkt, bei  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Verbindungen aber ohne

Einfluß ist, wird ein neuer Mechanismus für die „Direkte Synthese“ vorgeschlagen. Sie verläuft demnach im wesentlichen in einer chemisorbierten Schicht.

Die bei der „Direkten Synthese“ aus Si und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  anfallenden, höhersiedenden Produkte (70–200 °C) wurden von J. Cermak, Rybitvi, gaschromatographisch untersucht und getrennt. Dabei wurden neben  $\text{CH}_3$ -Verbindungen gemischte  $\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ - und  $\text{C}_3\text{H}_7$ -Verbindungen und sauerstoffhaltige Produkte isoliert. D. Snobl, Rybitvi, konnte metastabile Si-Cu-Legierungen herstellen, deren Aktivität durch Beimengungen weniger erniedrigt wird als die gewöhnlicher Legierungen.

Die Produkte der „Direkten Synthese“ wurden von *H. Rotsche*, Radebeul, mit Hilfe spezieller Säulenfüllungen gas-chromatographisch getrennt. *R. Müller*, Radebeul, setzte in die „Direkte Synthese“ Tris-trichlorsilyl-chlormethan ein und verglich die Reaktionsprodukte mit denen aus  $\text{CCl}_4$ . Die Umsetzung von Fe–Si–Cu-Gemischen mit Cl–F-Äthylenen und –Äthanen liefern oberhalb 450 °C verschiedene halogenierte Kohlenwasserstoffe, sowie Cl- und F-haltige Silane, während fluororganische Si-Verbindungen nicht gefunden wurden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der „Direkten Synthese“ mit wäßriger HF, die im Gegensatz zu wasserfreier HF nicht nur Siloxane, sondern auch Polysilane spaltet, wurde ebenfalls von R. Müller untersucht. Das Gemisch von  $\text{SiCl}_4$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  wird in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  umgewandelt.  $\text{RSiCl}_3$  und  $\text{RSiF}_3$  liefern mit wäßrigen Fluoriden interessante Salze der Alkyl- oder Arylpentafluorkieselsäure. Di- und monofunktionelle Silane bilden solche Komplexe nicht.

Methylchlorsilane lassen sich unter Zusatz von 3–5 %  $\text{F}_2$  mit  $\text{Cl}_2$  in gleichen Ausbeuten zu Monochlorierungsprodukten umwandeln wie im UV-Licht. Dabei wird keine Sprengung der C–Si-Bindung beobachtet.

Die Bildung von  $\text{SiH}_2\text{J}_2$  und  $\text{SiHJ}_3$  aus den Elementen beschrieb M. Schönherr, Berlin.  $\text{H}_2\text{SiJ}_2$  ist erheblich beständiger als  $\text{HSiJ}_3$ .

## Polymere Verbindungen

Den Einfluß höherer Temperaturen auf Polysiloxane untersuchten S. Laszity und G. Garzo, Budapest, am Beispiel der Härte von Siliconlacken in Abhängigkeit von der Einbrenntemperatur, die durch Zusatz geringer Mengen von Al-isopropyl gesteigert werden kann, außerdem durch die gaschromatographische Untersuchung der bei höheren Temperaturen flüchtigen Substanzen, durch welche die Art der Ausgangsmaterialien weitgehend charakterisiert werden kann.

T. Szekely, Budapest, fand, daß die Molgewichtsverteilung in Polykondensaten vom pH-Wert und vom Ionengehalt des hydrolysierenden Mediums unabhängig voneinander beeinflußt wird. Die Eigenschaften der Endprodukte werden von der Struktur des Primärhydrolysatates weitgehend bestimmt.

Vinylsubstituierte Kieselgele, die entweder durch Cohydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  mit Vinyltrichlorsilan oder durch Reaktion von Kieselgel mit Vinyltrichlorsilan entstehen, konnte F. Runge, Halle, mit rein organischen Vinylverbindungen copolymerisieren. Auf dem Gel lassen sich sowohl saure als auch basische Gruppen festlegen.

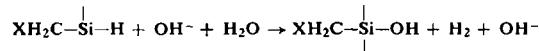
Durch Kondensation von Alkylaminomethyl-triäthoxysilanolen entweder allein oder zusammen mit Kieselgel oder Tetraäthoxysilan konnte F. Wolf, Wolfen, siliciumorganische Anionenaustauscher herstellen, die sich als anionenaktiv, jedoch als gegenüber Alkalien wenig beständig erweisen. I. Gebhardt, Budapest, studierte mit Hilfe von IR-Spektren und Messungen des Molgewichtes den Einfluß von Katalysatoren auf die Äquilibrierungsreaktion von cyclischen Polydimethyl-siloxanen mit  $(\alpha,\omega)$ -Polydimethyl-siloxandiolen, die er aus Methylsilikonkautschuk und überhitztem Wasserdampf herstellte.

S. Borissow, Leningrad, konnte den Elastizitätsbereich von Polysiloxan-Kautschuk mit Diäthylsiloxangliedern auf den Bereich von –70 bis +250 °C ausdehnen, indem er Substanzen zufügt, welche die thermische Oxydation der Äthylgruppen hemmen. Für die röntgenographische Untersuchung von Dimethylpolysiloxan-Kautschuk entwickelte G. Damaschun, Jena, eine Verspannvorrichtung in Verbindung mit einer einfachen Tiefenreziprokerkamera. Die Dichte der kristallinen Phase und das Molvolumen einer D-Einheit können aus den Abmessungen der Elementarzelle berechnet werden.

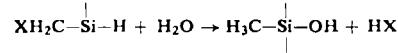
A. Kuszmánn, Budapest, erhielt durch Spaltung von Tetramethyl-disiloxan-dinatriumsilanolat mit Säure und anschließende Äquilibrierung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen Siliconkautschuk mit OH-Endgruppen, der mit geeigneten Katalysatoren in der Kälte zu Gummi vulkanisiert werden kann.

Die Synthese von Polysilanen durch die Schmeisser-Reaktion untersuchte G. Schott, Rostock. Unter Berücksichtigung des Substituenteneinflusses am Silicium lassen sich mit diesem Verfahren tatsächlich Oligo- und Polysilane synthetisieren. Aus seinen Untersuchungen über den Substituenteneinfluß am Si auf die Reaktivität der Si–Cl-Bindung bei Äquilibrierungsversuchen von Chlorsilanen mit homogenen und heterogenen

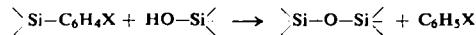
Katalysatoren schließt T. Szegely, Budapest, daß der entscheidende Übergangskomplex durch einen elektrophilen Angriff gebildet wird. Mit einem nucleophilen Angriff über einen pentacovalenten Zwischenzustand erklärt G. Schott die basenkatalysierte Solvolyse von halogensubstituierten Trimethylsilanen nach:



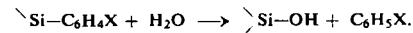
während die säurekatalysierte Solvolyse glatt nach:



verläuft. Der gleiche Autor findet bei der Untersuchung der Hitzecondensation substituierter Silandole des Typs  $(\text{p-XC}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) als Konkurrenzreaktion zur eigentlichen Silanolcondensation nach:



eine „Silanolyse“ nach:



Telomerisation von Olefinen mit Silanen untersuchte R. Ch. Freidlina, Moskau. Organosiliciumverbindungen mit polyfunktionellen Gruppen werden dabei erhalten.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  katalysiert die Umsetzung von Olefinen mit Silanen, während  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  eine Cyanäthylierung katalysiert.

Bei der Spaltung von Si–O–Si-Bindungen durch nucleophile und elektrophile Agenzien konnte M. G. Woronkow, Riga, an über 250 binären Systemen praktisch nie eine Assoziation zwischen spaltendem Agenz und Siloxanen beobachten. Bei Alkoxy silanen dagegen tritt sie immer auf, wobei die Intensität der Wechselwirkung hauptsächlich durch sterische Faktoren bedingt ist.

## Strukturfragen

V. Chvalovsky, Prag, untersuchte den Einfluß der Struktur von Silylolefinen sowohl auf die Geschwindigkeit ihrer Additionsreaktionen als auch auf die Verschiebung und die Intensitätsveränderung der Banden der C=C-Valenzschwingung im IR-Spektrum. Er fand dabei interessante, deutlich charakterisierte Einflüsse, die klar der Wirkung der Substituenten zugeordnet werden können. Aus der Veränderung der Absorptionsbanden der IR-Spektren silicium-organischer Verbindungen beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand schließt H. Kriegsmann, Berlin, auf intermolekulare Wechselwirkungen in der höherkondensierten Phase.

Berechnungen mit Hilfe der L.C.A.O.-Methode der Molekülbahnen in Si-Verbindungen ermöglichen I. Nagy, Budapest, einen Beweis für die Richtigkeit der Hypothese der  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen zwischen Si einerseits und F, Cl, O, N usw. andererseits. Diese Berechnungen stützen sich auf physikalisch-chemische Untersuchungen wie Dipolmessungen usw. Danach ist die 2p-Bahn des Sauerstoffatoms in Siloxanen mit den 3d-Bahnen der zwei benachbarten Si-Atome konjugiert; die Elektronen befinden sich auf einer trizentrischen Molekülbahn.

Isotopenaustauschversuche mit  $^{36}\text{Cl}$ , die G. Ertl, Dresden, zwischen  $\text{SiCl}_4$  und Organochlorsilanen durchführte, zeigen, daß Phenylchlorsilane nicht austauschen, Äthylchlorsilane dagegen langsam.

## Silicium-Stickstoffverbindungen

U. Wannagat, Graz, berichtete in seinem Übersichtsreferat über die Entwicklung der Si-Stickstoffchemie in den vergangenen Jahren auch über neue eigene Untersuchungen, nach denen Hexamethyldisilazan mit Grignard-Verbindungen interessante silylamidosubstituierte Derivate liefert, bei denen es sich um über Halogenbrücken verknüpfte Zwei-

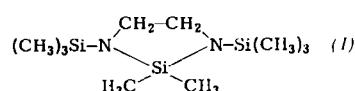
kernkomplexe handelt. Die Oxydation silylsubstituierter Hydrazine liefert tiefblaue, Azofarbstoffen analoge Verbindungen, z.B.  $\text{CH}_3\text{N}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ . Neue dreifach substituierte Silylamine, die aus Alkalisisilylamiden und Chlorsilanen erhalten werden, beschrieb H. Bürger, Graz. Sie sind gegenüber nucleophilen Angriffen überraschend beständig. P. Geymayer, Graz, gelang die Synthese eines leicht trennbar Gemisches von Alkoxy silanen, Disilazanen und Polysilazanen durch die Umsetzung von Halogen-alkoxysilangemischen mit Ammoniak.

H. Grosse-Ruyken, Dresden, fand, daß sich die von ihm synthetisierten Amine des Typs  $[\text{R}_3\text{Si}(\text{OSiR}_2)_n\text{CH}_2]_3\text{N}$  in wässriger Lösung als Extraktionsmittel für Metall-Ionen eignen. K. Rühlmann, Berlin, gelang die destillative und gaschromatographische Trennung von Aminosäure- oder Peptidgemischen über deren Silylderivate. Sowohl die freien Säuren als auch die Peptide lassen sich silylieren, wobei neben den  $\text{NH}_2$ - und  $\text{COOH}$ -Gruppen auch  $\text{OH}$ - und  $\text{SH}$ -Gruppen mit Trialkylsilylresten verknüpft werden.

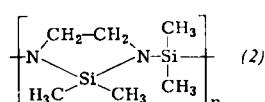
Über eine Umlagerung von Hexamethyl-cyclotrisilazanen unter der Einwirkung von Säuren in Octamethyl-cyclotetrasilazan, das ohne Katalysatoren oberhalb  $300^\circ\text{C}$  wieder in das trimere Produkt umgewandelt wird, berichtet D. I. Zinkin, Moskau.

In einem ausführlichen Plenarvortrag zeigte E. G. Rochow, Cambridge (USA), Möglichkeiten zum Aufbau von Si-N-Hochpolymeren. Als monomere Grundkörper verwendete er mehrere neue Silazane, Silylpiperazine, sowie einen Si- und N-halogenen Fünfring, den er durch Reaktion von Si-Verbindungen des Bis-silylähylendiamins mit bis-, tris- und tetrafunktionellen Siliciumchloriden erhielt.

Verbindungen des Typs (1), die an den nicht im Ring gebundenen Si-Atomen je eine Chlorfunktion tragen, liefern



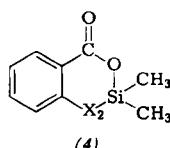
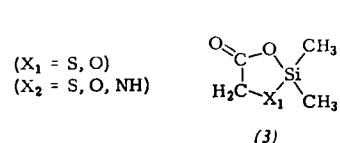
beim Erhitzen unter Trimethylchlorsilan-Abspaltung kettenförmige Polymere der Struktur (2).



Der Bau dieser Verbindungen wurde mit Hilfe der kernmagnetischen Doppelresonanz untersucht.

### Siliciumhaltige Heterocyclen

W. M. Wdowin, Moskau, versuchte, Silacycloalkane mit verschiedenen Katalysatoren zu polymerisieren.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  erwiesen sich als inaktiv, während  $\text{FeCl}_3$  unter Abscheidung von  $\text{FeCl}_2$  spaltend wirkt. Mit  $\text{AlCl}_3$  konnte dagegen das disubstituierte Silacyclopantan polymerisiert werden unter Bildung von in organischen Lösungsmitteln löslichen Polymeren des Typs  $[-\text{SiRR}'(\text{CH}_2)_4]_n$ . Si-H-Bindungen in diesen Polymeren sind sehr reaktionsfähig und können durch Oxydation mit Luftsauerstoff zur Bildung verzweigter unlöslicher Polymerer führen. Bei der Umsetzung  $\alpha$ -substituierter Carbonsäuren mit Dimethylchlorosilan erhielt M. Wieber, Marburg, fünf- oder sechsgliedrige Heterocyclen vom Typus (3) bzw. (4).



Chloromethyl-dimethylchlorsilan an Stelle von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  liefert mit Thioglykolsäure 2,2-Dimethyl-2-sila-1,4-oxathianon-6. Das bei der Hydrolyse entstehende organofunktionelle Disiloxan kann als Ausgangsmaterial für Polymere dienen.

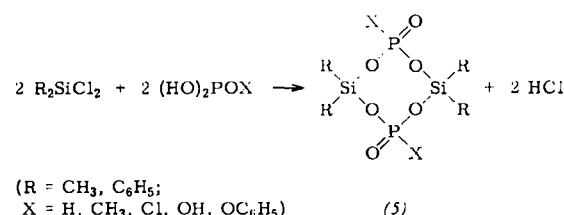
### Verschiedenes

Aus  $\text{CaSi}_2$  und  $\text{JCl}$  erhielt E. Hengge, Marburg, definiertes  $(\text{SiCl})_n$ , das mit Alkoholen oder Aminen in  $(\text{SiOR})_n$  bzw.  $(\text{SiNHR})_n$  überführt werden kann. Der Einfluß der Liganden auf die Farbe wird diskutiert.

H. Jenkner, Köln, beschreibt die technische Darstellung von  $\text{SiH}$ -Verbindungen durch Reduktion der Halogenverbindungen mit  $\text{NaH}$ . Reines  $\text{SiH}_4$  wird in über 90-proz. Ausbeute gewonnen und eignet sich zur Darstellung von  $\text{B}_2\text{H}_6$  und komplexen Boranaten.

Interessante Komplexe des Siliciums beschreibt S. Herzog, Greifswald, die er aus  $\text{SiCl}_4$ -Dipy mit Dilithium-dipyridyl in THF erhält. Das zunächst isolierte  $\text{SiDipy}_2\text{Cl}_2$  kann mit weiterem Reduktionsmittel in schwarzes  $\text{SiDipy}_3$  überführt werden. Dem Si kommt in diesen Komplexen die Oxydationsstufe +2 bzw. 0 zu.

Im Anschluß an die Strukturaufklärung von polymerer Silicophosphorsäure konnten J. Goubeau und W. Wilborn, Stuttgart, die als Bauelemente auftretenden  $\text{Si}-\text{O}-\text{P}-\text{Achtringe}$



(5) monomer synthetisieren. Auch einheitliche, hochpolymere Derivate der Silicophosphorsäure  $(\text{SiP}_2\text{O}_6\text{X}_2)_n$  ( $\text{X} = \text{OH}, \text{OD}, \text{OR}, \text{Cl}, \text{H}$  und  $\text{R}$ ) wurden untersucht. Nach den IR-Spektren liegen wahrscheinlich Achtringe mit ausschließlichen  $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ -Bindungen vor, die an den Si-Atomen spiranartig miteinander verknüpft sind.

NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen beweisen nach H. Schmidbaur, Marburg, das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen Trimethylsilanol und dimerem Tris(trimethylsiloxy)-aluminium mit einer komplexen Alumino-organo-kseselsäure. Durch Zugabe von Ammoniak oder tertiärem Amin kann sie als Ammonium- bzw. Trialkylammoniumsalz isoliert werden. Die Salze zerfallen erst oberhalb  $100^\circ\text{C}$  in Umkehrung ihrer Bildung. Der Bau ihrer Anionen entspricht dem der entspr.  $\text{Na-}$  oder  $\text{K-}$  Salze. Die Ga- und  $\text{Fe(III)}$ -Verbindungen werden ebenfalls beschrieben.

H. Schumann, Marburg, fand bei der Einwirkung von Siliciumtetrabutyl auf elementaren Schwefel bei  $240^\circ\text{C}$  neben Dibutylsulfid Hexabutyldisilthian. Der Reaktionsablauf, der bei der entspr. Ge-Verbindung zu trimarem Dibutylgermaniumsulfid führt, wird als nucleophiler Schwefelabbau deutet.

I. Ruidisch, Marburg, konnte erstmals Lithium-trimethylgermanolat durch die heterolytische Spaltung von Hexamethyl-digermoxan oder Octamethyl-cyclotetragermoxan mit Lithiummethyl präparativ darstellen. Die entspr. Schwefel- und Selen-Verbindungen wurden ebenfalls erhalten. Die Umsetzung der neuen Lithiumverbindungen des Trimethylgermanols, Trimethylgermthiols und Trimethylgermselenols mit Trimethylchloroverbindungen der Elemente Si, Ge und Sn führen glatt und quantitativ zu symmetrischen und unsymmetrischen Hexamethylgermanium-oxyden, -sulfiden und -seleniden.

[VB 694]