

Reines Si_2F_6 wurde bei 700°C im Hochvakuum pyrolysiert, wobei neben SiF_4 das in flüssiger Luft auskondensierende gelbe, feste SiF_2 entstand. Oberhalb -80°C polymerisierte dieses zu farblosem $[\text{SiF}_2]_x$. Beide Produkte sind äußerst feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich.

Zu gleichen Produkten führte die Reaktion von SiF_4 mit Silicium bei 1200°C im Quarzrohr, wie dies bereits in einer Patentanmeldung [8] beschrieben war. Das so erhaltene Siliciumdifluorid enthielt allerdings Sauerstoff (wohl aus Gefäßmaterial Quarz) $[\text{Si}: \text{F}: \text{H}_\text{A}: \text{O} = 1: 1,75: 1,75: 0,32]$, während aus Si_2F_6 dargestelltes $[\text{SiF}_2]_x$ die Werte $\text{Si}: \text{F}: \text{H}_\text{A} = 1: 2,03: 1,90$ ergab (H_A = mit Lauge entwickelter Wasserstoff in Atom H/Atom Si).

Eingegangen am 31. Juli 1964 [Z 798]

- [1] *M. Schmeīßer u. M. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 11b, 278 (1956).*

[2] *M. Schmeīßer u. P. Voss, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; P. Voss, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1961; Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962; P. W. Schenk u. H. Bloching, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; H. Bloching, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961.*

[3] *C. J. Wilkins, J. chem. Soc. (London) 1953, 3409.*

[4] *G. Urry u. A. Kaczmarcyk, Angew. Chem. 72, 387 (1960); J. Amer. chem. Soc. 82, 751 (1960).*

[5] *U. Wannagat u. F. Vielberg, unveröffentlicht; F. Vielberg, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1956.*

[6] *M. Schmeīßer u. J. Kreuder, unveröffentlicht; J. Kreuder, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1960.*

[7] *W. C. Schumb u. E. L. Gamble, J. Amer. chem. Soc. 54, 583 (1932).*

[8] *D. C. Pease, US.-Pat. 2840588 (E. I. Du Pont de Nemours u. Co.), 1958; Chem. Abstr. 1958, 19245c.*

Siliciumdijodid $[\text{SiJ}_2]_x$

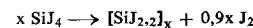
Von Prof. Dr. M. Schmeißer und Dipl.-Chem. K. Friederich
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

Im Anschluß an die Darstellung von $[\text{SiBr}_2]_x$ [1], $[\text{SiCl}_2]_x$ [2] und $[\text{SiF}_2]_x$ [3] wurde das bisher unbekannte $[\text{SiJ}_2]_x$ [4, 5] auf drei Wegen synthetisiert:

1. Beim Überleiten von SiJ_4 über Silicium im Hochvakuum bei 800 bis 900 °C entsteht mit ca. 1 % Ausbeute (bezogen auf SiJ_4) ein fester spröder, amorpher, gelbroter Körper der Zusammensetzung $[\text{SiJ}_2]_x$.

2. Die Pyrolyse von SiJ_4 unter den gleichen Bedingungen liefert das gleiche sehr hydrolyseempfindliche und in Benzol lösliche Produkt, das sich in trockener Luft unter Jodabscheidung braun färbt und beim Erhitzen mit Sauerstoff zu SiO_2 und Joddämpfen verbrennt.

3. Bei der Einwirkung einer Glimmentladung auf Si_4 -Dämpfe im Hochvakuum wird mit einer Ausbeute von 60 bis 70 % (bezogen auf Si_4) ein festes, amorphes, gelbrötlches, in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliches Silicium-subjodid der Zusammensetzung $[\text{SiJ}_2]_x$ in Mengen von 60 bis 90 g pro Ansatz erhalten.



Die Pyrolyse dieser Substanz bei 220 bis 230 °C im Hochvakuum führt zu einem dunkelroten $[\text{SiJ}_2]_x$, wobei gleichzeitig SiJ_4 und Si_2J_6 entstehen.

Die chemischen Eigenschaften der so gewonnenen Verbindungen $[\text{SiJ}_2]_x$ stimmen — bis auf die Löslichkeit in Benzol — überein.

Die Pyrolyse von $[\text{SiJ}_2]_x$ bei 350°C im Hochvakuum ergibt SiJ_4 , Si_2J_6 und einen orangeroten, spröden Festkörper der Zusammensetzung $[\text{SiJ}]_x \cdot [\text{SiJ}_2]_x$ reagiert mit Chlor oder Brom zwischen -30°C und $+25^\circ\text{C}$ zu benzollöslichen, gemischten Siliciumsubhalogeniden wie $[\text{SiClJ}]_x$ und $[\text{SiBrJ}]_x$.

Bei höheren Temperaturen werden die Si–Si-Ketten durch Chlor oder Brom bei gleichzeitiger volliger Substitution des Jods gespalten. Man erhält Verbindungen vom Typ $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ ($n = 2–6$ bei Cl, $n = 2–5$ bei Br; X = Cl, Br). $[\text{SiJ}_2]_x$ reagiert mit Jod bei 90 bis 120 °C im Bombenrohr vollständig zu SiJ_4 und Si_2J_6 .

Das bisher schwer zugängliche [5] Si_2J_6 lässt sich nunmehr durch Pyrolyse von $[\text{SiJ}_2]_x$ oder $[\text{SiJ}_2]_x$ sowie durch Reaktion dieser Verbindungen mit Jod in beliebiger Menge darstellen und kann durch Sublimation im Hochvakuum einfach und sauber vom SiJ_4 getrennt werden.

Eingegangen am 31. Juli 1964 [Z 799]

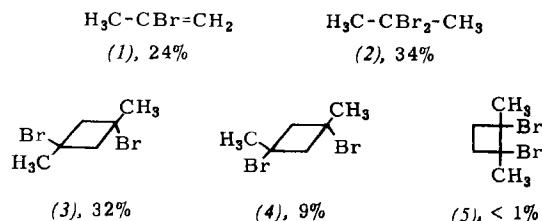
- [1] *M. Schmeīßer u. M. Schwarzmann*, *Z. Naturforsch.* **11b**, 278 (1956).
 - [2] *M. Schmeīßer u. P. Voss*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck; *P. Voss*, Diplom-Arbeit, Technische Hochschule Aachen, 1961, Dissertation Technische Hochschule Aachen 1962; *P. W. Schenk u. H. Bloching*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck; *H. Bloching*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961.
 - [3] *M. Schmeīßer u. K.-P. Ehlers*, *Angew. Chem.* **76**, 781 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3** (1964), im Druck.
 - [4] *C. Friedel u. A. Ladenburg*, *Liebigs Ann. Chem.* **203**, 244 (1880).
 - [5] *R. Schwarz u. A. Pflugmacher*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **75**, 1062 (1942).

Elektrophile Cyclodimerisierung von Methylacetylen durch Bromwasserstoff [1]

Von Dr. K. Griesbaum

Central Basic Research Laboratory, Esso Research and
Engineering Company, Linden, New Jersey (USA)

Die Reaktion von Bromwasserstoff mit Methylacetylen liefert nicht nur das klassische Diaddukt 2,2-Dibrompropan (2) [2], sondern mindestens vier weitere Komponenten im angegebenen Verhältnis [3].

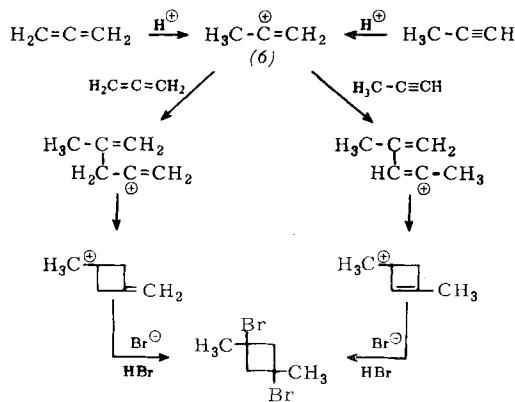


Nach weitgehender Abtrennung der konventionellen Addukte (1) und (2) durch Vakuumdestillation konnte das Gemisch der Cyclodimerisierungsprodukte (3) und (4) kristallisiert werden. Trennung dieses Gemisches durch präparative Gaschromatographie lieferte reines (3) und (4).

(3) wurde durch Vergleich seiner physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften mit denen eines authentischen Präparates [1] identifiziert.

Der Strukturbeweis für (4), $F_p = 75-76^\circ C$, beruht auf folgenden Daten: Elementaranalyse ergab die empirische Formel $(C_3H_5Br)_n$. Das Massenspektrum zeigte ein für Dibromide typisches Triplett [4] für das Molekülion ($m/e = 240, 242, 244$; relative Intensitäten 1:2:1) und spricht somit für die Formel $C_6H_{10}Br_2$. IR- und NMR-Spektren enthielten keine Hinweise auf eine Doppelbindung. Das NMR-Spektrum zeigte ein Singlett bei $\tau = 8,12$ mit der relativen Intensität 3 und ein Quartett, zentriert bei $\tau = 6,81$ [5] mit der relativen Intensität 2.

(5) konnte nicht rein isoliert werden. Analyse durch Gas-chromatographie und Massenspektroskopie [6] zeigte jedoch, daß es ein Dibromid ist mit dem gleichen Molekülion und den gleichen Bruchstücken wie (3) und (4). Wir nehmen daher an, daß (5) ein 1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutan ist.



Die Ergebnisse zeigen, daß die elektrophile Addition von Bromwasserstoff an Methylacetylen durch die klassischen Vorstellungen nicht vollständig beschrieben werden kann. Der Schlüssel zum Verständnis der hier und bei der HBr-Addition an Allen [1] beobachteten Cyclodimerisierungen scheint in der Natur des intermediär gebildeten Vinylcarboniumions (6) zu liegen [7].

Eingegangen am 28. Juli 1964 [Z 808]

[1] Zweite Mitteilung über Cyclobutanverbindungen. — Erste Mitteilung: K. Griesbaum, J. Amer. chem. Soc. 86, 2301 (1964).

[2] M. S. Kharasch, J. G. McNab u. M. C. McNab, J. Amer. chem. Soc. 57, 2463 (1935).

[3] Gewichtsprozente, durch Kapillar-Gaschromatographie ermittelt. Manche Ansätze führten auch zu erheblichen Mengen der beiden isomeren 1-Brompropene, offenbar durch konkurrierende radikalische Addition. Diese Komplikation konnte mit Inhibitoren vermieden werden.

[4] J. H. Beynon: Mass Spectrometry and Its Application to Organic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1960, S. 299.

[5] Der Mittelpunkt dieses Quartetts trifft mit dem Methylen-Singlett der trans-Verbindung (3) zusammen. Das spricht gegen die Struktur eines 1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutans für (4). Da die Methylengruppen in den 1,2-Dibromiden nur jeweils einem Bromatom benachbart sind, würde man ihre Signale bei höheren τ -Werten erwarten.

[6] R. A. Brown u. E. R. Quiram, Appl. Spectroscopy 17, 33 (1963).

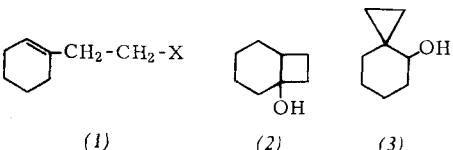
[7] Erst kürzlich wurde darauf hingewiesen, daß über die Natur und die Chemie von Vinylcarboniumionen nur sehr vage Vorstellungen herrschen; siehe P. E. Peterson u. J. E. Duddey, J. Amer. chem. Soc. 85, 2865 (1963).

Darstellung von kondensierten Cyclobutan-Verbindungen und Cyclopropan-Spiroverbindungen durch Homoallylumlagerung

Von Doz. Dr. M. Hanack und Dipl.-Chem. H.-J. Schneider

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Die leicht zugänglichen Cyclohexenyläthylide (1), $X = \text{NH}_2, \text{OH}$, eröffnen einen einfachen Weg zur Gewinnung des bisher nur schwer zugänglichen Bicyclo[4.2.0]octan-1-ols (2) [1] und des bisher noch unbekannten Spiro[2.5]octan-4-ols (3).

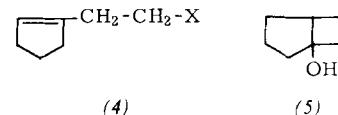


Das aus (1), $X = \text{NH}_2$ oder $\text{p-O}_3\text{S-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, durch Desaminierung bzw. Hydrolyse entstehende primäre Homoallylkation lagert sich zum stabileren sekundären Cyclopropylmethyl- und tertiären Cyclobutylkation um [2].

Cyclohexenyläthylamin (1), $X = \text{NH}_2$ [3] (aus Cyclohexenylacetonitril durch Reduktion mit LiAlH_4 , Ausbeute 77 %) wurde unter N_2 5 Std. mit wässriger HClO_4 bei $\text{pH} = 4$ umgesetzt. Erhalten wurde ein Alkoholgemisch, bestehend aus 81 % (2), 12 % (1), $X = \text{OH}$, 3 % (3) und 4 % einer nicht-identifizierten Verbindung. Durch fraktionierte Destillation konnte reines Bicyclo[4.2.0]octan-1-ol (2) in einer Ausbeute von 30 % erhalten werden. Die Schmelzpunkte des Alkoholes und seines Phenylurethans stimmten mit den beschriebenen [1] überein. IR- und NMR-Spektrum sprechen für die angegebene Struktur. (2) entsteht überwiegend durch Umlagerung aus dem sich zunächst bildenden instabileren Spiroalkohol (3). Wurde bei der Desaminierung unter potentiometrischer Kontrolle bei $\text{pH} = 6$ und 20°C gearbeitet, so entstanden (3) und (2) im Verhältnis 70:30 neben anderen Produkten. Der Spiroalkohol (3) kann durch Toluolsulfonsäure bereits bei $\text{pH} = 5$ in (2) und (1), $X = \text{OH}$, umgelagert werden.

Zur Reindarstellung des Spiroalkohols (3) wurde folgender Weg eingeschlagen: Cyclohexenyläthanol (1), $X = \text{OH}$ [4] (aus Cyclohexenylsägsäure durch Reduktion mit LiAlH_4 , Ausbeute 88 %) wurde in sein Toluolsulfonat überführt und dieses 10 Tage in Aceton/Wasser (20:80) unter Zusatz von CaCO_3 bei 85°C solvolysiert. Das Reaktionsprodukt bestand zu 65 % aus dem Alkohol (3), zu 33 % aus dem Alkohol (2) und zu 2 % aus dem Alkohol (1), $X = \text{OH}$. Durch Destillation über eine Drehbandkolonne wurde (3) in reiner Form gewonnen. $K_p = 88-89^\circ\text{C}/20$ Torr, F_p des p-Nitrobenzoates: $84,5-85,5^\circ\text{C}$, Ausbeute 50 %. IR- und NMR-Spektrum stimmten mit der angegebenen Struktur überein (Singulett bei $\tau = 7,92$, Multipletts bei $\tau = 6,9$; ca. 8,5; 7,6 und 9,9; Flächenverhältnis 1:1:8:2:2).

Cyclopentenyläthylamin (4), $X = \text{NH}_2$ (aus Cyclopentenylacetonitril durch Reduktion mit LiAlH_4 [5], Ausbeute 40 %) ergab bei der Desaminierung in schwach perchlorsaurer Lösung ($\text{pH} = 4$, 4 Std., 50°C) ein Alkohol-Gemisch, das zu 65 % aus Bicyclo[3.2.0]heptan-1-ol (5) und zu 6 % aus Cyclopentenyläthanol (4), $X = \text{OH}$, bestand; drei weitere Komponenten (29 %) wurden nicht identifiziert.



(4) (5)

(5) konnte durch präparative Gaschromatographie abgetrennt werden; $F_p = 47-48^\circ\text{C}$; F_p des p-Nitrobenzoates: $117,5-118^\circ\text{C}$. IR- und NMR-Spektrum stimmen mit der Struktur überein (Singulett bei $\tau = 6,09$, Multipletts bei $\tau = 7,7$ und ca. 8,4; Flächenverhältnis 1:1:10). (5) bildet als tertiärer Alkohol mit CrO_3 in CCl_4 einen Chromsäureester. Cyclopentenyläthanol (4), $X = \text{OH}$ [6] (aus Cyclopentenylsägsäure-äthylester durch Reduktion mit LiAlH_4 , Ausbeute 84 %) wurde in das β -Naphthalinsulfonat (4), $X = \text{O}_3\text{S-C}_10\text{H}_7$ übergeführt und wie beschrieben in Aceton/ H_2O hydrolysiert. Erhalten wurde ein Alkohol-Gemisch aus 21 % (5), 68 % (4), $X = \text{OH}$, und 11 % der auch bei der Desaminierung erhaltenen Nebenprodukte.

Eingegangen am 29. Juli 1964 [Z 804]

[1] A. C. Cope u. R. W. Gleason, J. Amer. chem. Soc. 84, 1928 (1962), isolierten den Alkohol (2) durch präparative Gaschromatographie aus den Ozonolyseprodukten des Bicyclo[4.2.0]octans in einer Ausbeute von 1,3 %.

[2] Vgl. M. Hanack u. H.-J. Schneider, Tetrahedron 20, 1863 (1964).

[3] Vgl. R. A. Benkeser, R. F. Lambert, P. W. Ryan u. D. G. Stofley, J. Amer. chem. Soc. 80, 6573 (1958).

[4] R. A. Benkeser, C. Arnold, R. F. Lambert u. O. H. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 77, 6042 (1955).

[5] M. Protiva, V. Mychoylsyzn u. J. O. Jilek, Chem. Listy 49, 1045 (1955).

[6] L. Toldy, T. Nögrády, L. Vargha, G. Ivánovics u. J. Koczka, Acta chim. Acad. Sci. hung. 4, 303 (1954).