

lichst klein und den Abstand zwischen ihnen groß zu halten, wurde durch Vermischen des MnO<sub>2</sub> mit der dreifachen Gewichtsmenge Kieselgel (Korndurchmesser < 0,08 mm, E. Merck) eine zusätzliche aktive Adsorptionsoberfläche angeboten. Durch Chromatographie des Reaktionsgemisches mit Benzol/CH<sub>3</sub>OH (5:1) an Kieselgel ließ sich mit 4 % Ausbeute das Morphinan-Derivat Isosalutaridin (9) als kristallisiertes Acetat (10) isolieren: Fp = 203 °C, Massenspektrum bei 70 eV: m/e = 369 (M) (Basisspitze), 341 (M-CO), 326 (M-COCH<sub>3</sub>), 298 (326-CO), 284 (326-CH<sub>2</sub>=N=CH<sub>2</sub>), UV-Spektrum in CH<sub>3</sub>OH:  $\lambda_{\max}$  (log ε) 204 (4,51), 232 (4,15), 283 m $\mu$  (3,81).

IR-Spektrum in KBr: 1760 (Ester), 1666, 1641, 1620 cm<sup>-1</sup> (Dienon), NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub>: δ = 6,33 (H an C-8), 6,36 (H an C-1), 6,92 und 6,83 (H an C-5 und C-4), 2,30 (COCH<sub>3</sub>), 2,47 (NCH<sub>3</sub>), 3,81 (OCH<sub>3</sub>). Die Struktur des Isosalutaridin-monoacetates (10) ging aus diesen Daten eindeutig hervor. Sie wurde durch protonenkatalysierte Umlagerung mit Acetanhydrid/konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestätigt, die wie beim Morphin zu einem kristallinen Aporphin führte.

Wahrscheinlich kommt die Oxidation unter Anwendung des heterogenen Verdünnungsprinzips, durch die erstmalig nach Oxidation des Reticulins ein Morphinan-Derivat isoliert werden konnte, den Bedingungen in der Zelle besonders nahe. Außer Isosalutaridin (9) ließ sich aus dem Oxidationsgemisch mit 6 % Ausbeute kristallines Isoboldin (7), Fp = 124 °C [7], jedoch kein Salutaridin (11) gewinnen. Isosalutaridin (9) unterscheidet sich nur geringfügig von zwei kürzlich aus Croton- und Papaver-Arten isolierten Alkaloiden, Flavinin (12) [8] und Amurin (13) [9]. Die Darstellung von (9) kann daher zugleich als erste, fast vollendete Totalsynthese der beiden neuen Alkalioide (12) und (13) sowie als Modellreaktion für deren Biosynthese angesehen werden.

Eingegangen am 18. September 1967 [Z 621]

[\*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. G. Dunkelmann und Dipl.-Chem. H. J. Lubs  
Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Neue Universität

[1] 9. Mitteilung über Biogeneseähnliche Alkaloidsynthesen durch oxidative Kondensation. – 8. Mitteilung: [4].

[2] C. Schöpf u. K. Thierfelder, Liebigs Ann. Chem. 497, 22 (1932); R. Robinson u. S. Sugarsawa, J. chem. Soc. (London) 1932, 789.

[3] B. Franck u. G. Schlingloff, Liebigs Ann. Chem. 659, 123 (1962); B. Franck, G. Blaschke u. G. Schlingloff, Angew. Chem. 75, 957 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 192 (1964); DBP. 1203784 u. 1207932, Engl. Pat. 997495 (Farbenfabriken Bayer AG.).

[4] B. Franck u. L.-F. Tietze, Angew. Chem. 79, 815 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 799 (1967); DBP.-Anmeldung F 53029 IV d/12p (Farbenfabriken Bayer AG.).

[5] D. H. R. Barton, G. W. Kirby, W. Steglich u. G. M. Thomas, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 203; J. chem. Soc. (London) 1965, 2423.

[6] A. H. Jackson u. J. A. Martin, J. chem. Soc. (London) 1966, 2061, erhielten bei der Oxidation von N-Mesyl-norreticulin "under a variety of different conditions" kein Aporphin.

[7] Isoboldin isolierten auch W. Wan-Chiu Chan u. P. Maitland, J. chem. Soc. (London) 1966, 753, nach Oxidation von Reticulin mit K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] mit 5–6 % Ausbeute als einziges Oxidationsprodukt.

[8] K. L. Stuart u. C. Chambers, Tetrahedron Letters 1967, 2879.

[9] A. Flentje, W. Döpke u. P. W. Jeffs, Naturwissenschaften 52, 259 (1965).

### Umsetzung von Perchlor-1,3,5-trisilacyclohexan mit Methylmagnesium-chlorid

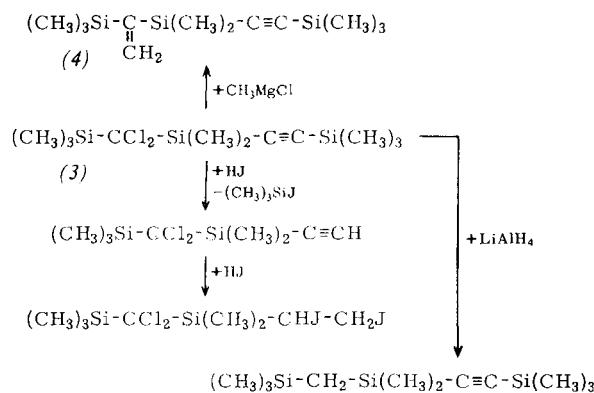
Von G. Fritz und N. Szczepanski [\*]

1,1,3,3,5,5-Hexachlor-1,3,5-trisilacyclohexan (SiCl<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1) reagiert an der SiCl<sub>2</sub>-Gruppe<sup>[1]</sup> ohne Änderung des Ringgerüstes. Umsetzungen am Gerüst-C-Atom setzen eine Substitution der CH<sub>2</sub>-Gruppe voraus, z.B. durch Photochlorierung zu (SiCl<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (2)<sup>[2]</sup>. Chlor am Brücken-C-Atom der Carbosilane ist erhöht reaktionsfähig, was auch das (SiH<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>[3]</sup> erkennen lässt. Umsetzungen von (Cl<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> mit CH<sub>3</sub>MgCl führen zu [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sup>[4]</sup>.

Perchlor-1,3,5-trisilacyclohexan (2) bildet mit überschüssigem CH<sub>3</sub>MgCl ein Gemisch aus mehreren Verbindungen<sup>[5]</sup>, aus dem gaschromatographisch die drei Hauptsubstanzen

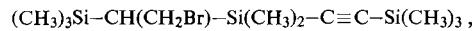
mit den massenspektrometrisch gesicherten Formeln  $\text{Si}_3\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$  (3),  $\text{Si}_3\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  (4) und  $\text{Si}_3\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  (5) isoliert wurden.

Die Verbindung (3) ist weiß und kristallin,  $\text{Fp} = 35^\circ\text{C}$ . Aus dem NMR-Spektrum und Reaktionen mit  $\text{HJ}$ ,  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  folgt die angegebene Struktur. Die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe

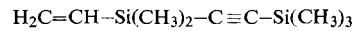


wurde an der Raman-Linie bei  $2105 \text{ cm}^{-1}$  erkannt<sup>[6]</sup>, womit cyclische Strukturformeln ausscheiden.

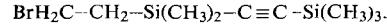
Für Verbindung (4) ergibt sich aus der Spaltungsreaktion mit  $\text{HBr}$ , sowie aus NMR- und Ramanspektren die angegebene Struktur, die durch Synthese bestätigt wurde. Der Verlauf der Spaltung von (4) mit  $\text{HBr}$  hängt von den Reaktionsbedingungen ab: in  $\text{CCl}_4$  bildet sich zunächst



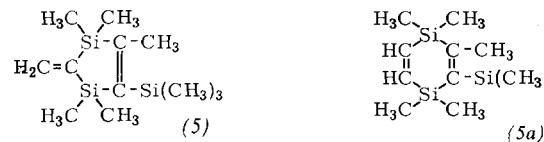
beim Einleiten in die lösungsmittelfreie Substanz erhält man



und



Die Verbindung (5), isomer mit (4), enthält nach dem Raman-Spektrum keine Acetylengruppe. Alle Beobachtungen sprechen für eine cyclische Struktur, unter denen alle bis auf



(5) und (5a) ausgeschlossen werden können. (5) wird als die wahrscheinlichere Struktur angesehen.

Alle weiteren aus (2) gebildeten Verbindungen sind linear und enthalten drei Si-Atome. In keinem der Produkte ist noch das Ringgerüst von (2) vorhanden.

Eingegangen am 18. September 1967 [Z 624]

[\*] Prof. Dr. G. Fritz und Dr. N. Szczepanski  
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)  
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

[1] G. Fritz, H. J. Buhl u. D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. 327, 165 (1964).

[2] G. Fritz, D. Habel u. G. Teichmann, Z. anorg. allg. Chem. 303, 85 (1960).

[3] G. Fritz, H. Fröhlich u. D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. 34, 353 (1967).

[4] G. Fritz u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 309, 77 (1961).

[5] G. Fritz u. H. Thielking, unveröffentlicht; H. Thielking, Dissertation, Universität Münster, 1962.

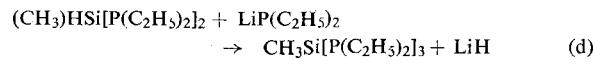
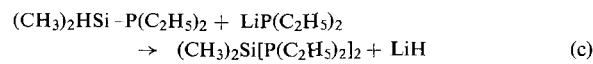
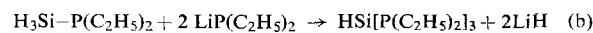
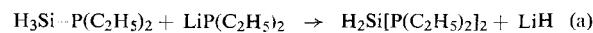
[6] Die Raman-Spektren wurden im anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart aufgenommen, wofür wir Herrn Professor Goubeau und Herrn Dr. Sałodny danken.

## Reaktionen der Silylphosphine. — Bildung von Lithium-tris(diäthylphosphinyl)silicid

Von G. Fritz und G. Becker [\*]

SiH-haltige Chlorsilane wie  $\text{HSiCl}_3$  bilden mit  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  neben dem Silylphosphin größere Mengen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ . Aus SiH-freien Chlorsilanen wie  $\text{SiCl}_4$  entsteht  $\text{Et}_2\text{P}-\text{PEt}_2$ , wenn im Reaktionsgemisch ein Überschuß von  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  vorhanden ist<sup>[1]</sup>. Außerdem bilden sich rote Polymere mit Si-Si-Gruppen. Diese Nebenreaktionen treten fast vollständig zurück, sobald während der gesamten Umsetzung ein Überschuss des Chlorsilans aufrechterhalten wird, indem man das in Äther gelöste Phosphid zum Chlorsilan tropft<sup>[2]</sup>. Dies ließ vermuten, daß ein intermediär entstandenes Silylphosphin gegenüber dem stark nucleophilen Phosphid instabil ist. Daher stellten wir Silyl- und Methylsilyl-phosphine her und untersuchten ihr Verhalten gegen  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in Diäthyläther. Der Reaktionsverlauf wurde durch Messung des NMR-Spektrums verfolgt.

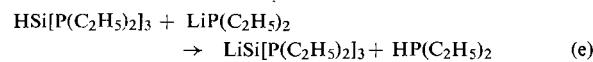
Wir fanden, daß  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  auch über längere Zeit nicht miteinander reagieren. Dagegen setzen sich SiH-haltige Silylphosphine zu phosphorylierten Produkten um:



Am schnellsten verläuft Reaktion (a). Damit ist zu verstehen, daß bei der Darstellung von  $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  aus  $\text{H}_3\text{SiBr}$  und  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  die Verbindungen  $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  und  $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$  stets als Nebenprodukte auftreten.  $\text{LiH}$  reagiert mit  $\text{H}_3\text{SiBr}$  zu  $\text{SiH}_4$ .

Die Reaktionen (c) und (d) sind erheblich langsamer. Reaktion (d), die langsamste, ist erst nach mehreren Tagen vollständig abgelaufen.

Ganz anders reagiert  $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$  mit  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Mischt man beide Verbindungen in Äther im NMR-Röhrchen und mißt sofort das NMR-Spektrum, so findet man folgendes: Das Quartett der SiH-Resonanz, das durch Spin-Spin-Kopplung mit den drei Phosphor-Atomen entsteht, ist fast verschwunden, und gleichzeitig ist das Multiplett der Phosphor-Wasserstoff-Resonanz des Diäthylphosphins aufgetreten. Nach etwa 2 Stunden ist fast keine Si-H-Resonanz mehr im Spektrum zu sehen. Die Farbe der ätherischen Lösung hat sich von schwach gelb auf hellrot geändert. Die Umsetzung verläuft nach



Das entstandene Diäthylphosphin läßt sich zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum abdestillieren und mit Jod-Lösung zur Diäthylphosphin-Säure oxidieren. Danach bilden sich 80 % des für den vollständigen Ablauf der Reaktion zu erwartenden  $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Lithium-tris(diäthylphosphinyl)silicid,  $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ , ließ sich nicht in kristalliner Form isolieren. Man erhält es als rote, harzartige Substanz, die sich wieder vollständig in Äther löst. Es reagiert mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$  und  $\text{H}_3\text{SiBr}$  nach den Gleichungen (f)–(i). Nach (f) entsteht eine Si-C-Bindung, nach (g)–(i) bilden sich Phosphinyl-Derivate von Disilanen.

