

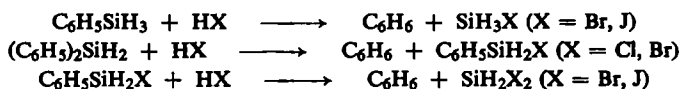
GERHARD FRITZ und DIETER KUMMER

Zur präparativen Darstellung einiger Halogensilane mit SiH-Bindungen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 15. November 1960)

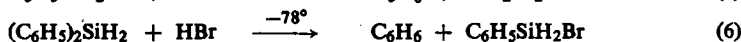
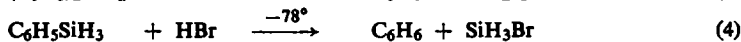
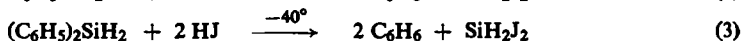
Die Spaltung von Phenylsilanen mit Halogenwasserstoff ermöglicht eine einfache präparative Darstellung von Halogensilanen:



Untersuchungen am $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ und seinen SiH-substituierten Derivaten haben ergeben, daß ein großer Teil dieser Verbindungen von HJ und HBr in Benzol und das entsprechende Siliciumhalogenid gespalten werden¹⁾, z. B.



Diese Spaltungsreaktion verläuft umso langsamer, je negativer die Substituenten werden, die den Wasserstoff der SiH-Gruppen im $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ ersetzen, und bleibt schließlich ganz aus z. B. beim $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$. HCl ist erheblich reaktionsträger und vermag nur $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ und Derivate mit weniger negativen Substituenten zu spalten. Die Untersuchung der Umsetzung substituiert Phenylsilane mit Halogenwasserstoffen¹⁾ ermöglicht die Auswahl von Reaktionen, die für eine einfache Darstellung von Halogensilanen mit mehreren SiH-Gruppen in Betracht kommen. Solche Reaktionen sind präparativ von Interesse, weil die bisher bekannten Methoden relativ kompliziert sind und zu Gemischen schwer zu trennender Siliciumverbindungen führen. Die Spaltung der Phenylsilane mit Halogenwasserstoffen (ohne Lösungsmittel, ohne Katalysator) läßt sich für die präparative Darstellung von SiH_3J , SiH_2J_2 , SiH_3Br , SiH_2Br_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$ nach folgenden Gleichungen ausnutzen:



Diese Umsetzungen sind bei niedriger Temperatur durch Zusammenkondensieren der Reaktionspartner relativ leicht durchzuführen, und es entstehen keine Si-haltigen Nebenprodukte.

¹⁾ G. FRITZ und D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ G. FRITZ und D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. 304, 322 [1960].

Die Bildung von SiH_3J aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ und HJ (Gl. 1) bei -40° wurde von uns schon beschrieben²⁾, ebenso die Bildung von SiH_2J_2 nach Gl. (2)³⁾. Auch von angelsächsischen Autoren⁴⁾ wurden diese beiden Verbindungen aus $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{SiH}_3$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ mit HJ im Einschlußrohr gewonnen, wobei nur geringe Mengen von Si-haltigen Nebenprodukten entstehen.

SiH_3J , SiH_2J_2 , SiH_3Br , SiH_2Br_2 wurden bisher nach Untersuchungen von A. STOCK und C. SOMIESKI⁵⁾ sowie H. J. EMELÉUS, A. S. MADDOCK und C. REID⁶⁾ aus SiH_4 und HBr bzw. HJ erhalten. Die Umsetzung von SiH_4 mit einem Überschuß an HBr liefert in Anwesenheit von AlBr_3 bei 100° in 3 Stdn. H_2 , 42% SiH_4 , 25% SiH_3Br , 33% SiH_2Br_2 . Mit der molaren Menge HJ bildet SiH_4 in Anwesenheit von AlJ_3 bei 80° in 24 Stdn.: 25% SiH_4 , 30% SiH_3J , 15% SiH_2J_2 und zusammen 30% SiHJ_3 und SiJ_4 . $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$ ist durch Umsetzung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ mit Br_2 bekannt, wobei diese Verbindung neben $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHBr}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiBr}_3$ entsteht⁷⁾. In der Literatur wird ohne nähere Angaben auf die Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$ aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ und HBr in Äther⁸⁾ hingewiesen.

Ein Vergleich dieser Umsetzungen mit der jetzt angegebenen Methode macht den Vorteil der Darstellung dieser Halogensilane über die Spaltungsreaktionen deutlich, zumal die erforderlichen Ausgangsverbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ relativ leicht aus dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OR})_2$ zugänglich sind. Voraussichtlich werden sich noch weitere schwer zugängliche Silane vorteilhaft über diese Spaltung gewinnen lassen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

SiH_2J_2 : Auf 4.2 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ wurde ein Überschuß HJ kondensiert und das Reaktionsgemisch 6 Tage bei -40° gehalten. Jeden zweiten Tag wurde das Reaktionsgemisch auf etwa -10° erwärmt und der HJ anschließend zurückkondensiert. Es waren 3.3 g *Benzol* (92%, ber. auf 2 SiC_6H_5) und 5.8 g SiH_2J_2 , Sdp. $148-149^\circ$ (Lit.⁶⁾: 149.5°) (88%) zu isolieren. Nach der gaschromatographischen Untersuchung der Reaktionsprodukte bildeten sich keine weiteren Verbindungen.

SiH_3Br : Auf 5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ wurde ein Überschuß an HBr kondensiert und das Reaktionsgemisch 3 Stdn. auf -78° gehalten. Anschließend ließ man das überschüssige HBr langsam absieden. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ war quantitativ in *Benzol* und SiH_3Br umgesetzt worden. Aus dem Gemisch ließ sich das SiH_3Br (Sdp. 1.9°)⁵⁾ bis auf einen geringen, in *Benzol* löslichen Rest abdestillieren.

SiH_2Br_2 : Auf 5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$ wurde ein Überschuß an HBr kondensiert und das Gemisch 6 Tage bei -78° gehalten. Nach Absieden des überschüssigen HBr destillierte zwischen 65 und 80° ein Gemisch aus *Benzol* und SiH_2Br_2 (Lit.⁵⁾: Sdp. 66°). Dies entsprach 63% des eingesetzten $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$: Auf 14 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ wurde ein Überschuß von HBr kondensiert und das Gemisch 24 Stdn. auf -78° gehalten. Nach Absieden des HBr wurde das Reaktionsgemisch

3) G. FRITZ und D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 191 [1960].

4) B. J. AYLETT und I. A. ELLIS, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3415.

5) Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 989 [1918]; **50**, 1739 [1917].

6) J. chem. Soc. [London] **1941**, 353.

7) P. A. MCCUSKER und E. L. REILLY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1583 [1953]; W. H. NEBERGALL, ebenda **72**, 4702 [1950].

8) W. S. MILLER, J. S. PEAKE und W. H. NEBERGALL, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5604 [1957].

destilliert und 5.6 g *Benzol* (94%) und 12 g $C_6H_5SiH_2Br$ (85%) isoliert; Sdp.₆₀ 104–105° (Lit.⁷⁾; Sdp.₇₀ 118°).

$C_6H_5SiH_2Br$ (187.1) Ber. Br 42.8 Gef. Br 42.5 Mol.-Gew. 190

Die Umsetzungsdauer des $(C_6H_5)_2SiH_2$ mit HBr darf nicht wesentlich verlängert werden, weil dann die Reaktion langsam zum SiH_2Br_2 weiter geht und Verluste an $C_6H_5SiH_2Br$ entstehen.

$C_6H_5SiH_2Cl$: Auf 10.5 g $(C_6H_5)_2SiH_2$ wurde ein Überschuß an HCl kondensiert und das Gemisch 42 Stdn. auf –78° gehalten. Der langsam absiedende HCl wurde täglich einmal zurückkondensiert. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches wurden 3.1 g *Benzol* (78%) und 5.0 g $C_6H_5SiH_2Cl$ (62%), Sdp. 160–162°, erhalten.

$C_6H_5SiH_2Cl$ (142.7) Ber. Cl 24.9 Gef. Cl 24.5 Mol.-Gew. 146

GÜNTHER DREFAHL und SIEGFRIED HUNECK

Über Aminoverbindungen aus α - und β -Boswellinsäure und Ursolsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 20. Oktober 1960)

Der CURTIUSSCHE Abbau von Acetyl- β -boswellinsäureazid zu 3 α -Acetoxy-4 β -amino-nor-urs-12-en, die $LiAlH_4$ -Reduktion des α - und β -Boswellinsäureamides zum 3 α -Hydroxy-24-amino-olean-12-en bzw. 3 α -Hydroxy-24-amino-urs-12-en sowie die katalytische Reduktion von Ursonsäure-methylester-oxim zum 3 α -Amino-urs-12-en-28-säure-methylester werden beschrieben.

In zahlreichen Arbeiten¹⁾ konnte die Zugehörigkeit der α -Boswellinsäure zur β -Amyrinreihe und die der β -Boswellinsäure zur α -Amyrinreihe festgestellt werden. J. L. BETON, T. G. HALSALL und E. R. H. JONES²⁾ legten in beiden Verbindungen die Stellung der 3-Hydroxyl- und 24-Carboxylgruppe fest, ließen aber die Orientierung der Methylgruppen am C-Atom 19 und 20 der β -Boswellinsäure offen. Inzwischen wurde von E. J. COREY und E. W. CANTRALL³⁾ die Struktur des α -Amyrins durch Synthese bewiesen, so daß nunmehr der β -Boswellinsäure die Struktur Ia und der α -Boswellinsäure die Struktur IIa zukommt.

Beide Säuren wurden im wesentlichen nach der Vorschrift von A. WINTERSTEIN und G. STEIN⁴⁾ sowie J. L. BETON und Mitarbb.²⁾ aus Weihrauch gewonnen. Das verarbeitete Harz lieferte 2.5% Acetyl- β -boswellinsäure und 0.5% Acetyl- α -boswellinsäure.

¹⁾ J. SIMONSEN und W. C. J. ROSS, *The Terpenes*, Vol. V, S. 68 und 147, University Press, Cambridge 1957.

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 2904.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 81, 1745 [1959].

⁴⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 208, 9 [1932].