

Abb. 1. Ionisierungsenergien (IE) von Silyl- und Alkyl-äthylenen

die bei den Derivaten  $C_2H_{4-n}(R_3Si)_n$  in guter Näherung der Substituentenzahl linear proportional ist. Die Wirkung der  $R_3Si$ -Gruppen bleibt jedoch in allen Fällen hinter der für eine induktive Polarisation ( $+ISiR_3 > +ICl_3$ ) zu fordern- den zurück, was innerhalb des gebräuchlichen Modelles der  $Si-C_{sp^2}$ -Bindung als weiterer Beweis<sup>[1-3]</sup> für eine konjuga- tive  $Si \leftarrow C_{\pi}$ -Elektronenrückgabe zu werten ist. Ein Minimalwert für den ( $+ISiR_3$ )-Effekt ergibt sich aus der gegenüber tert. Butyläthylen um 0,8 eV geringeren Ionisierungs- energie von 1-Trimethylsilyl-2-propen, in welchem die hier  $\beta$ -ständige  $R_3Si$ -Gruppe vom  $\pi$ -Elektronensystem durch ein tetraedrisches C-Atom getrennt ist.

Die für den Grundzustand von Silyläthylenen mit Hilfe der Ionisierungsenergien nachgewiesenen d-Orbital-Wechselwirkungen sind bereits früher zur Erklärung der gegenüber den Alkyl-Derivaten nach tieferem Feld verschobenen Äthylenprotonen-NMR-Signale<sup>[9]</sup> und der erniedrigten C=C-Valenzschwingungsfrequenzen<sup>[10]</sup> postuliert worden. Extreme Unterschiede zeigten diesbezüglich die angeführten Werte für Tris(trimethylsilyl)- und Trimethyl-äthylen. Zugleich lässt die  $5000 \text{ cm}^{-1} = 14 \text{ kcal/mol}$  betragende Differenz der  $\pi \rightarrow \pi^+$ -Anregungsenergien auf eine beträchtliche  $\pi^+/d$ -Aufspaltung schließen<sup>[11]</sup>. Geringere, doch gleichartige Unterschiede zwischen den Eigenschaften von Silyl- und Alkyl-polyenen und -polyinen<sup>[11]</sup> bestätigen die d-Orbital-Effekte in siliciumsubstituierten linearen  $\pi$ -Elektronensystemen.

Eingegangen am 13. Oktober 1967 [Z 635]

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. H. Seidl  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[\*\*] IV. Mitteilung über d-Orbital-Effekte in silicium-substituierten  $\pi$ -Elektronensystemen. — III. Mitteilung [3].

[1] H. Bock u. H. Alt, *Angew. Chem.* 79, 932 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 941 (1967).

[2] *H. Alt, H. Bock, F. Gerson u. J. Heinzer, Angew. Chem. 79, 933 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941 (Y1967).*

[3] *H. Bock* u. *H. Alt*, *Angew. Chem.* 79, 934 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 942 (1967).

[4] Für die Messung der Appearance-Potentiale danken wir Herrn M. Fochler. Nach R. J. Reed: Ion Production by Electron Impact. Academic Press, London 1962, sind die so bestimmten „vertikalen“ Ionisierungsenergien im Falle alkylierter Äthylenen mit den „adiabatischen“ in guter Übereinstimmung. Innerhalb der Messgenauigkeit liegen die Energieunterschiede unter 0.01 eV.

Versuchsreihen streuen die Einzelwerte um höchstens  $\pm 0,04\text{ eV}$ .  
 [5] T. Koopmans: *Physica*, Nijhoff, Den Haag 1934, Bd. I, S.104.  
 [6] M. B. Robin, R. R. Hart u. N. A. Kuebler, *J. chem. Physics*, 18, 1803 (1966).

[7] R. West u. G. R. Husk synthetisierten die Verbindung auf ähnlichem Wege (persönliche Mitteilung anlässlich des IUPAC-Symposiums für organometallische Chemie München).

[8] Möglicherweise spielen hier nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den *cis*-ständigen voluminösen  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Resten eine Rolle. Ein Tris(tert.-butyl)äthylen lässt sich aus Stuart-Briegleb-Klötzen nicht mehr aufbauen; im Modell des Tris-

(trimethylsilyl)-Derivates ( $dR_3Si-C > dR_3C-C$ ) ist die Rotation der *cis*-ständigen  $R_3Si$ -Gruppen sterisch gehindert.

- [9] *R. T. Hobgood, J. H. Goldstein u. G. S. Reddy*, *J. chem. Physics* 35, 2038 (1961); vgl. auch *R. Summit, J. J. Eisch, J. T. Trainor u. M. T. Rogers*, *J. physic. Chem.* 67, 2362 (1963).

[10] *J. Knizek, M. Horák u. V. Chvalovsky*, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 28, 3097 (1963).

[11] *H. Bock u. H. Seidl*, unveröffentlicht.

## Organische Verbindungen in fossilen Pflanzen (Schachtelhalm)<sup>[1]</sup>

Von *H. Knoche* und *G. Ourisson* [<sup>\*</sup>]

Die chemotaxonomische Klassifizierung fossiler Pflanzen wäre besonders interessant, da sie auch an verstümmelten und unvollständigen Exemplaren durchgeführt werden könnte. Außerdem kann man durch Vergleich der Inhaltsstoffe von fossilen mit denen von frischen Pflanzen Rückschlüsse auf die Geschichte des Fossils ziehen.

Wir haben Versuche unternommen, organische Verbindungen insbesondere Kohlenwasserstoffe, aus fossilen Pflanzen des Buntsandsteins der Nordvogesen (Trias,  $2 \times 10^8$  Jahre alt) zu isolieren und mit den Verbindungen heutiger Pflanzen zu vergleichen. Von den uns zur Verfügung stehenden Fossilien war ein Schachtelhalm (*Equisetum Brongniarti*)<sup>[2]</sup> besonders interessant, da zahlreiche Equisetumarten heute noch wachsen. Die Scheiden der fossilen Pflanze waren ca. 30 mm stark. Außerdem sind Schachtelhalme sehr arm an Parasiten<sup>[3]</sup>, was die Gefahr vermindert, daß die gefundenen Verbindungen von fremden Organismen herrühren. Beim Sammeln wurde auf größte Reinheit geachtet, und Verunreinigungen beim Aufarbeiten wurden durch Leerversuche ausgeschlossen. Der hier beschriebene fossile Schachtelhalm stammt aus einem tonigen Einschluß im Buntsandstein der Nordvogesen (Hangviller, Moselle).

400 g trockenen Gesteins mit ca. 20 % fossiler Pflanze (eine weitere Entfernung des Muttergestein ist schwierig und unnötig, da die Umgebung sehr arm an organischen Verbindungen ist<sup>[4]</sup>), wurden gemahlen und mit 400 ml eines Benzol/Methanol-Gemisches (3:1 v/v) unter der Einwirkung von Ultraschall (25 kHz) extrahiert. Nach Zentrifugieren, Dekantieren und Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 3 mg

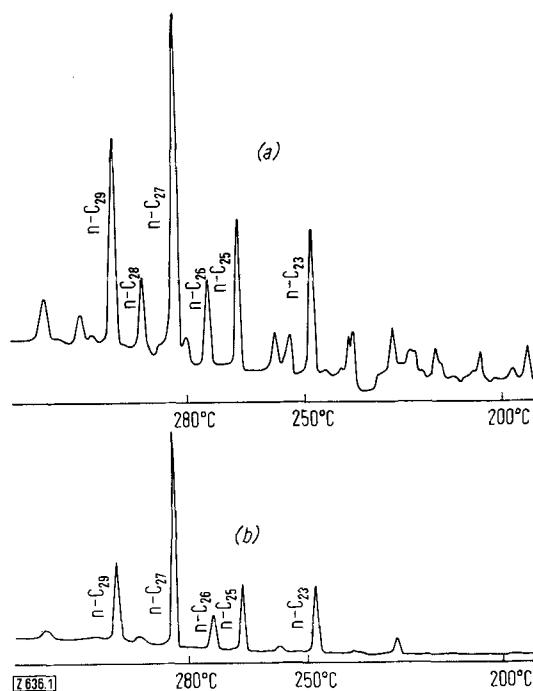


Abb. 1. Gaschromatogramme [5] der Kohlenwasserstoff-Fraktion aus (a) fossilem und (b) frischem Schachtelhalm.

Rückstand, die in einer kleinen Kolonne mit 100 mg aktivem Kupfer entzweifelt und an 2 g Silikagel (Merck, 0,05–0,2 mm) aufgetrennt wurden. Eluierten mit 50 ml Petroläther ergab die Kohlenwasserstoff-Fraktion, ca. 0,5 mg. Das Gaschromatogramm (Abb. 1a) zeigt vier Hauptbestandteile im Verhältnis 1:1:2,4:2<sup>[5]</sup>.

50 g getrockneten, frisch gesammelten Waldschachtelhals (Equisetum sylvaticum L.) wurden mit 500 ml Benzol unter Ultraschall extrahiert. Aus dem Extrakt wurde durch Säulenchromatographie die Kohlenwasserstoff-Fraktion (18 mg) isoliert. Das Gaschromatogramm (Abb. 1b) der Fraktion zeigt die gleichen vier Hauptkomponenten in fast gleichem Verhältnis, nämlich 1:1:2,4:1,3<sup>[\*\*]</sup>.

Mit Hilfe der gaschromatographischen Retentionszeiten<sup>[6]</sup>, des Massenspektrums und des Einschlusses in Linde-Molekularsieben (5 Å, 6 Std. in siedendem Isooctan) wurden die Verbindungen als die normalen Kohlenwasserstoffe n-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>, n-C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>, n-C<sub>27</sub>H<sub>56</sub>, und n-C<sub>29</sub>H<sub>60</sub> identifiziert. Im Extrakt des frischen Schachtelhals sind die zahlreichen geringeren Bestandteile der fossilen Pflanze nicht enthalten.

Damit wurden zum ersten Mal die gleichen Verbindungen aus einer lebenden und einer fossilen Pflanze isoliert, und

[\*] Prof. G. Ourisson und Dr. H. Knoche  
Université de Strasbourg, Institut de Chimie,  
Laboratoire attaché au C.N.R.S.  
1, rue Blaise Pascal, Strasbourg (France)

der Beweis erbracht, daß Kohlenwasserstoffe auch über den langen Zeitraum von 200 Millionen Jahren im Fossil unverändert erhalten bleiben können.

Eingegangen am 13. Oktober 1967 [Z 636]

[1] 1. Mitteilung. — Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprogramms D.G.R.S.T. Nr. 64-FR-058 durchgeführt. — Wir danken den Herren L. Grauvogel und J.-C. Gall für die Hilfe beim Sammeln der Fossilien und Herrn Dr. Vetter, Hoffmann-La Roche, Basel, für die Aufnahme des Massenspektrums.

[2] W. P. Schimper u. A. Mousset: Monographie des plantes fossiles du grès bigarré de la chaîne des Vosges. Wilhelm Engelmann, Leipzig 1844.

[3] R. Hegnauer: Chemotaxonomie der Pflanzen. Birkhäuser, Basel, Stuttgart 1962, Bd. I.

[4] R. Brandt u. G. Ourisson, unveröffentlicht.

[5] Bedingungen: Gaschromatograph Perkin-Elmer 226, 1,5 % SE 30 auf Aeropack 30, 80/100 mesh, 1,80 m lang, Ø 3 mm, Programm 6,25 °C/min, 100–290 °C, 30 ml He/min.

[6] Kapillarsäule 0,025 mm, 50 m, SE 30, 240 °C, 1,6 ml He/min, Retentionszeiten: Benzol, 3,9 min, n-C<sub>23</sub> 9,3 min, n-C<sub>25</sub> 13,5 min, n-C<sub>27</sub> 31 min, n-C<sub>29</sub> 33,8 min.

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur: inzwischen wurde frischer Wiesenschachtelhalm auf Alkane untersucht; K. Stransky, M. Streibl u. V. Herout, Collect. czechoslov. chem. Commun. 32, 3213 (1967), finden in Equisetum palustre L. für n-C<sub>23</sub>: n-C<sub>25</sub>: n-C<sub>27</sub>: n-C<sub>29</sub> ein Verhältnis von etwa 1:1:3:0,5.

## LITERATUR

Chemistry and Physics of Carbon, Vol 1. u. 2. Herausgeg. von P. L. Walker jr. Marcel Dekker, Inc., New York 1966. 1. Aufl., XV, 382 S., 384 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 13.75.

Kohlenstoff wird oft als einer der altbekannten und zugleich neuesten technisch verwendeten Stoffe bezeichnet. Damit soll die klassische Verwendung des Diamants, der Aktivkohlen und Ruße, der Kunstkohle als Baustoff und des Elektrographits als Elektrodenmaterial einerseits, sowie die neue Anwendung in der Kerntechnik und als Raketenwerkstoff sowie schließlich als Verstärkermaterial in zukünftigen Verbundwerkstoffen mit noch nicht abschätzbarer Anwendungsbreite umrissen werden. Infolge dieser technischen Bedeutung befaßt sich die Chemie und Physik der festen Stoffe in den letzten 20 Jahren erneut bevorzugt mit dem Kohlenstoff. Die Buchliteratur hat mit dieser Entwicklung nicht Schritt gehalten. Abgesehen von einer Monographie über Reaktorgraphit und einem französischen Sammelwerk über den Kohlenstoff, liegen keine modernen Monographien vor. Ein Werk über die Chemie und die Physik des Kohlenstoffs kommt daher einem dringenden Bedürfnis nach.

Die vorliegenden beiden ersten Bände einer vierbändigen Serie sind in jeweils sechs Kapitel gegliedert, die von international bekannten Fachleuten verfaßt worden sind. Band 1 enthält ein Kapitel von S. Amelinckx über „Versetzungen und Stapsefehler in Graphit“, welches mit schönen elektronenmikroskopischen Aufnahmen an Naturgraphit in die Ergebnisse dieser Arbeitstechnik einführt. In Kapitel 2 wird von G. F. Hewitt der „Stofftransport von Gasen durch Graphite“ behandelt. Dieser Abschnitt mit reichen Literaturhinweisen und Diskussion technischer Probleme hat technologische Bedeutung. In Kapitel 3 bringt J. M. Thomas in ausgeweiteter Darstellung mit reicher Bildwiedergabe hauptsächlich eigene Ergebnisse über „das mikroskopische Studium der Graphitoxidation“. Kapitel 4, von S. Ergun und M. Mentser, gibt einen erschöpfenden Überblick über die „Reaktionen von Kohlenstoff mit Kohlendioxid und Wasserdampf“ in technischer Betrachtungsweise. Die „Bildung von Kohlenstoff aus der Gasphase“ wird von H. B. Palmer und C. F. Cullis in Kapitel 5 mehr grundsätzlich als erschöpfend behandelt. Dieser Abschnitt enthält eine gute Literaturüber-

sicht. Im Kapitel 6 bringen der Herausgeber, P. L. Walker und seine Mitarbeiter eine speziellere Abhandlung über den „Sauerstoff-Chemisorptionseinfluß auf thermoelektrische Größen in Graphit“.

Der zweite Band setzt die Reihe der Einzelkapitel fort. Kapitel 1, von G. R. Hennig (†) geschrieben, gibt eine ausgezeichnete Darstellung „elektronenmikroskopischer Untersuchungen von Reaktivitätsunterschieden in der Nähe von Gitterfehlstellen in Graphit“. Dieses Kapitel schließt sich thematisch an die Kapitel 1 und 3 des Bandes 1 an. In Kapitel 2 bringt M. M. Dubinin die Problematik der „Porenstruktur und Absorptionseigenschaften von Aktivkohlen“ zur Sprache. Es werden vor allem des Verfassers eigene Arbeiten und russische Literatur zitiert. W. N. Reynolds Kapitel über „Strahlungsschäden in Graphit“ folgt etwa der kürzlich erschienenen Monographie von Simmons. Dieser Abschnitt geht vor allem auf die Problematik der Strahlenschäden in Graphit bei mittelhohen Temperaturen ein (was die englische Reaktorenentwicklung interessiert), weniger auf die Hochtemperatur-Bestrahlung. Der Abschnitt enthält eine umfassende Literaturzusammenstellung. Das Kapitel 4 von A. C. Zettlemoyer und K. S. Narayan befaßt sich mit der „Oberflächenabsorption von Graphit aus Lösungen“, einem engen Spezialgebiet. Auch Kapitel 5, von C. R. Klein, hat spezielleren Charakter. Der Autor behandelt den „Elektronen-transport in Pyrographit und Borlegierungen von Pyrographit“ vor allem aufgrund eigener Untersuchungen. Endlich wird im 6. Kapitel von Band 2 vom Herausgeber und seinen Mitarbeitern, die „Aktivierte Diffusion von Gasen in Materialien mit Molekularsieb-Charakteristik“ behandelt. Dieses Kapitel ist sehr breit angelegt.

Versucht man ein zusammenfassendes Urteil über die bisher erschienenen beiden Bände, so bestechen vor allem die aktuelle Themenauswahl der meisten Kapitel und die internationale bekannten Wissenschaftler als Autoren. Auch die moderne und zum Teil gut verständliche Darstellung neuester Forschungsergebnisse mit teilweise reicher und ausgezeichneter Illustration ist hervorzuheben. In diesen Merkmalen unterscheidet sich diese neue Serie von dem vor zwei Jahren erschienenen Sammelwerk französischer Wissenschaftler über Kohlenstoff.