

Organosiliciumchemie

Das 2. Internationale Symposium über Organosiliciumchemie in Bordeaux (9.–12. Juli 1968) fand – wie schon das vorgegangene 1965 in Prag – ein weltweites Echo. Den etwa 400 Teilnehmern wurde auf der von *J. Valade* vorbereiteten Tagung in 13 Plenar- und fast 100 Diskussionsvorträgen in drei Parallelsitzungen ein so breites Spektrum des heutigen Standes der Organosiliciumchemie vorgestellt, daß – abgesehen von einigen Höhepunkten – Problematik und wissenschaftliche Tiefe einzelner Arbeiten in der Fülle untergehen konnten. In der Organosilicium-Technologie (Direktsynthese sowie Herstellung und Eigenschaftsbestimmung von Polymeren) scheint man auf der Stelle zu treten; ihre Entwicklung vollzieht sich unverkennbar im Schatten der mehr vom akademischen Interesse geprägten Erforschung der „monomeren“ Verbindungen. Vermutlich werden sich die Organosilicium-Chemiker bald nicht mehr ihrer Wegbereiter erinnern, die dem Boden für ihre Arbeit auch heute noch bereitwillig den Bedarf an „Mineralien“ zukommen lassen.

Plenarvorträge

Bis auf die Beiträge von *V. Bažant* (Prag): „Untersuchungen zum Mechanismus der Direktsynthese“, *K. A. Andrianov* (Moskau): „Polymerisation ringförmiger Organosiliciumverbindungen“ und *H. Kriegsmann* (Berlin): „Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen in einigen Organosiliciumverbindungen“, der über schwingungsspektroskopische, massenspektroskopische und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen an kettenförmigen Polysiloxanen, insbesondere die Reichweite elektronischer Effekte in einer Siloxankette, berichtete, behandelten alle Plenarvorträge die Chemie monomerer Organosiliciumverbindungen.

Im Mittelpunkt standen dabei die Arbeiten über Knüpfung und Spaltung von Si-C-Bindungen. *H. Gilman* (Ames, Iowa) berichtete über die Silylierung von Halogenkohlenwasserstoffen nach Metallieren mit Li oder Mg. So reagieren Propin, Hexahalogenbenzole und Hexachlorpropan mit Li und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in situ zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)]_2$; Perchloralkane und -äthylen ergeben unter diesen Bedingungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$, und aus Trichlorbenzol bzw. Pentachlorpyridin werden Tris(trimethylsilyl)trichlorbenzol bzw. 4-Trimethylsilyltetrachlorpyridin zugänglich. Neuartige Reaktionsmöglichkeiten ergeben sich auch über Kupferverbindungen vom Typ R_3SiCu und R_3GeCu , die aus den entsprechenden Li-Verbindungen mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cu}$ oder $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Cu}$ erhalten wurden. *D. R. Weyenberg* (Midland, Michigan) fand in der Pyrolyse von Alkoxypolymethylsilanen bei 225°C eine günstige Reaktion zur Erzeugung von Dimethylsilylen $(\text{CH}_3)_2\text{Si}:$, das massenspektrometrisch nachgewiesen und z. B. mit Diphenylacetylen unter Bildung des 1,4-Disila-2,5-cyclohexadien-Systems abgefangen werden konnte. Zur pyrolytischen Bildung des Silylens kommt es nur, wenn die $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe an ein Atom mit einem freien Elektronenpaar gebunden ist; Analoges gilt auch für die Silylene $(\text{CH}_3)\text{CH}_3\text{OSi}:$ und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}:$. In Abwesenheit eines Silylenfängers wie eines Alkohols oder eines Dienls kann das entstandene $\text{R}_2\text{Si}:$ auch zur Verlängerung der Alkoxypropylkette verbraucht werden. Über Untersuchungen der tributylamin-katalysierten Addition von Trichlorsilan an Phenylacetylen sprach *R. A. Benkeser* (Lafayette, Indiana). Wesentlich ist dabei die Ausbildung des Ionenpaars $\text{R}_3\text{NH}^+\text{SiCl}_3^-$. Die Primärprodukte α - und $cis\text{-}\beta$ -Trichlorsilylstyrol reagieren mit HSiCl_3 zum α,β -Bis(trichlorsilyl)-äthylen weiter. $trans\text{-}\beta$ -Trichlorsilylstyrol wird ebenfalls aufgefunden; seine Bildung ist jedoch auf eine Isomerisie-

rung des $cis\text{-}\beta$ -Produktes zurückzuführen. Ausgehend von der Analogie zwischen CH- und CSi-Bindungen gab *C. Eaborn* (Brighton) einen Überblick über die Spaltung von SiC-Bindungen und verglich diese mit GeC-, SnC- und PbC-Bindungen. Geeignete Modellsubstanzen sind triorganosilylsubstituierte Arylcarbonsäurederivate, in denen die Reaktivität vom Wechselspiel zwischen induktiven und Resonanz-Effekten gesteuert wird. Ähnlich wie Aryl-verhalten sich auch Äthinal-Si-Verbindungen; aufgrund der hohen Reaktionsfähigkeit der $\equiv\text{CSi}$ -Bindung konnte eine neue Synthese für Polyacetylenverbindungen entwickelt werden.

Über die Addition von Triorganosilanen an Carbonylverbindungen wie Ketone, Aldehyde, Ester, Carbonsäureanhydride und -halogenide sowie die Reaktion von Alkoxy silanen mit Aromaten, Estern und Lactonen unter weitgehender Variation der Reaktanden referierte *É. Frainnet* (Bordeaux). Anionischen Umlagerungen bei Organosiliciumverbindungen ging *R. West* (Madison, Wisconsin) nach. Sie sind für die Isomerisierung von Silylhydrazinen in Gegenwart katalytischer Mengen Alkylolithium verantwortlich, laufen intramolekular ab und sind gerade in der Organosiliciumchemie begünstigt, weil das Silicium seine Valenzschale erweitern kann und so für die Umlagerung erforderliche Zwischenstufen stabilisiert. Für die thermodynamische Bevorzugung der 1,1-Disilylhydrazine ist vermutlich die erhöhte Stabilität der SiNSi -Gruppierung verantwortlich. Disilylathyldiamine gehen hingegen eine 1,4-Umlagerung ein; elektronische Effekte wie Phenylsubstitution können die Richtung der Umlagerung umkehren. Über Darstellung, Struktur und Reaktionen silylsubstituierter Alkalimetallamide berichtete *U. Wannagat* (Braunschweig). Die vielseitige und hohe Reaktionsfähigkeit der Alkalimetall-bis(triorganosilyl)amide scheint, wie neuere Arbeiten zeigten, von $\text{LiN}(\text{SiCl}_3)_2$ noch übertroffen zu werden. Schwingungsspektroskopische und andere physikalisch-chemische Untersuchungen an $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ deuten auf dimere Moleküle in der Schmelze und in Lösung hin, während im Kristall durch Röntgenstrukturanalyse ein Trimeres als sechsgliedriger $(\text{LiN})_3$ -Ring mit $\angle\text{SiNSi} = 118^\circ$ und $d\text{ SiN} = 1.72\text{ \AA}$ gesichert wurde^[1].

Die eindrucksvollen Fortschritte in der Chemie der Silicium-Metall-Verbindungen während der letzten Jahre spiegelten sich in zwei Vorträgen wieder: *G. A. Razuvayev* (Gorki) befaßte sich bevorzugt mit den Silyl- und Germyl-Derivaten der Hauptgruppenelemente sowie des Hg ^[2]. *A. G. MacDiarmid* (Philadelphia, Pennsylvania) konzentrierte sich auf SiMn -, SiFe - und SiCo -Bindungen enthaltende Carbonylkomplexe. Die thermische Stabilität solcher Bindungen ist stark substituentenabhängig und nimmt in der Reihe $\text{SiFe} - \text{SiMn} - \text{SiCo}$ ab; chemisch sind diese Bindungen bemerkenswert resistent, z. B. gegen PF_3 , PF_5 und SO_2 . Die massenspektrometrisch bestimmte SiCo -Bindungsenergie von 105–124 kcal/mol ist ungewöhnlich hoch und deutet auf $\text{SiCo}-d_{\pi}d_{\pi}$ -Bindungen hin. Im $\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ besetzt das Si eine axiale Position einer trigonalen Bipyramide; die zum Si *eis*-ständigen CO-Gruppen sind um 4.8° zum Si hin abgewinkelt. $(\text{CH}_3)_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ ist oktaedrisch aufgebaut; $d\text{ MnSi}$ ist mit $2.50 \pm 0.02\text{ \AA}$ kürzer als für eine Einfachbindung erwartet.

Über die biologische Aktivität siliciumhaltiger Verbindungen informierte *M. G. Voronkov* (Riga). So treten in gewissen Bakterien Verbindungen mit SiC-Bindungen auf, und ohne Zweifel sind Siliciumverbindungen für die Silicose mitverant-

[1] *D. Mootz, A. Zinnius u. B. Böttcher*, Angew. Chem. 81, 398 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 378 (1969).

[2] *N. S. Vyazankin, G. A. Razuvayev u. O. A. Kruglaya*, Organometallic Chem. Rev. A 3, 323 (1968).

wortlich. Unerwartet giftig – mit einer Letaldosis von 0.2 mg/kg wesentlich giftiger als Strychnin – sind die Silatrane, polycyclische Alkoxysilane der allgemeinen Zusammensetzung $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$. Ihre Wirksamkeit hängt stark vom Substituenten R ab: R = *p*-Tolyl ist mehr als 10⁴-mal giftiger als R = Methyl.

Diskussionsvorträge

Auch in der Mehrzahl der Diskussionsvorträge wurde über die Darstellung und die Eigenschaften monomerer Organosiliciumverbindungen berichtet. In einigen Fällen war allerdings der untersuchte Teil eines Moleküls so weit von einer Organosilylgruppe entfernt, daß die beobachteten Effekte kaum noch zweifelsfrei auf das Silicium zurückgingen. Im folgenden sei eine willkürliche Auswahl der besprochenen Themen gegeben.

Der Kontaktmasse bei der Direktsynthese und dem Einfluß verschiedener Dotierung widmeten sich die Arbeiten von *M. Dvořák* (Prag), *N. P. Lobusevich* (Moskau) und *H. Ya. Zueva* (Moskau), während *A. I. Gorbunov* (Moskau) kinetische Aspekte der Direktsynthese untersuchte. Der Einbau von Al und Cr in Phenylpolysiloxane in wäßrigem Medium gelang *M. Bartholin* (Villeurbanne) bei pH-Werten zwischen 2.5 und 5, und *J. A. C. Watt* (Stevenston) fand in Perphenylpoly-*p*-silphenyl/Asbest eine bis über 400 °C beständige Kombination. *I. M. White* (Farnborough) baute durch Co-kondensationsreaktionen P(O)R- und Isophthaloyl-Gruppen in neopentylsubstituierte Polysiloxane ein; die Produkte weisen allerdings keine günstigeren Eigenschaften als die herkömmlichen Silicone auf. Die Stereochemie der Polymerisation eines Trimethyl-triphenyl-cyclotrisiloxans in Gegenwart von Katalysatoren untersuchten *E. E. Bostick* und *J. B. Bush jr.* (Schenectady, New York).

SiC-Verbindungen

Neue Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen stellten *S. Papetti* (New Haven, Connecticut) in den als Polymerenbausteine vielversprechenden Silylcarboranen, *G. Fritz* (Karlsruhe) in Si-haltigen vier-, fünf- und zehngliedrigen Ringen mit C–C-, C=C- und C≡C-Gruppen sowie *S. Barcza* (Hanover, New Jersey) in einem Sila-Steroid vor. Vier $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ -Gruppen lassen sich nach *Sheng-lieh Liu* (Taipeh) an ein zentrales C-Atom binden. *H. Schmidbaur* (Würzburg) beobachtete eine Stabilisierung der P=C-Bindung im $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ durch $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen; bemerkenswert ist die Silylgruppenwanderung, mit der sich $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ in $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ umwandelt. 1,3-Disilacyclobutane werden nach *M. J. Newlands* (Manchester) sowohl elektrophil als auch nucleophil gespalten. Bei der Bromspaltung konnte das reaktive Disilacyclobutan $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{SiCH}_3(\text{Br})\text{CH}_2$ abgefangen und das Br mit LiAlH₄ gegen H ausgetauscht werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Chlorierung von Arylsilanen bzw. die σ -Konstanten verschiedener Organosilylgruppen, bestimmt aus Halbstufenpotentialen bzw. der Bromierungsgeschwindigkeit von Phenylsilanen, deuten nach *V. Chvalovský* (Prag) bzw. *F. Mareš* (Prag) auf deutliche ($\text{p} \rightarrow \text{d}$)- π -Wechselwirkungen in der Si-Phenyl-Bindung hin.

SiO- und *SiN*-Verbindungen

Siloxcarbene erhielt *A. G. Brook* (Toronto) bei der Bestrahlung von α -Silyketonen. Sie sind nucleophil und lassen sich mit Ketonen und Fumarsäureester abfangen. Triorganosilane addieren sich, wie *J. Caussé* (Bordeaux) berichtete, an Ketene unter Bildung von Enoxysilanen; mit Keten vom Typ RR'C=C=O bilden sich beide möglichen Stereoisomeren. Eine sorgfältige Überprüfung der Reaktion von (RO)₂PONa mit Triorganochlorsilanen führte *N. L. Orla* (Leningrad) zu der Erkenntnis, daß nicht (RO)₂P(O)SiR₃, sondern nebeneinander (RO)₂POSiR₃ und R(RO)P(O)OSiR₃

entstehen; letztere Verbindung bildet sich durch Isomerisierung aus der ersteren. Bei Bestrahlung von Aceton Triorganosilan-Gemischen fand *A. Ritter* (Mülheim) als Hauptprodukt Isopropoxysilan; mit Benzophenon konnte dagegen O-Triorganosilyl-benzpinakol als Hauptprodukt isoliert werden. Optisch aktive 2-Sila-5-oxazolidone erhielt *J. F. Klebe* (Schenectady, New York) durch Reaktion von optisch aktiven *N*-substituierten Aminosäuren mit Diaminosilanen bei Raumtemperatur. Die Diastereomeren unterscheiden sich im Protonenresonanzspektrum; ihr Gleichgewichtsverhältnis stellt sich in Lösung in wenigen Tagen ein. *K. Rühlmann* (Berlin) zeigte die Vorteile von Bis(trimethylsilylimino)-Verbindungen zur Synthese neuer Heterocyclen auf. Olefine addieren sich an Silylazide unter Bildung von *N*-Silyltriazolin, die zu Silylaziridinen thermolysiert werden können. Über *N*-metallsubstituierte Benzimidazoline (Metall = Li, Na, Fe) berichtete *D. Kummer* (Karlsruhe). Die thermisch unbeständigen Verbindungen lassen sich in die *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-Derivate überführen; chemisch ähneln sie den Alkalimetall-disilylamiden. *I. Schumann-Ruidisch* (Würzburg) referierte über die Synthese von Mono- und Bis(trimethylsilyl)-tert.-butylamin; ein Si kann auch durch Ge, Sn und Pb ersetzt werden. Das lange gesuchte, hellblaue Bis(trimethylsilyl)diimin (Azotrimethylsilan)^[3], das sich bei -35 °C zu N₂ und Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin zersetzt, stellte *N. Wiberg* (München) dar. Das Diimin wird von O₂ entzündet; kontrollierte Oxidation ergibt Bis(trimethylsilyl)peroxid. *R. P. Bush* (Barry) untersuchte die Umlagerung von *N*-metallierten sechs- und achtgliedrigen Siloxazan-Ringen. Die Verkleinerung der Ringe zu Cyclodisilazanen bzw. Sechsringen verläuft stets unter Ausgliederung einer OSiR₂-Einheit. β -Eliminierungen an SiNCX-Systemen ($\rightarrow \text{SiX} + -\text{NC}-$) sind, wie *V. L. Sheludjakov* (Moskau) ausführte, für den Ablauf vieler Reaktionen in der SiN-Chemie verantwortlich: Zerfall von *N*-Silylurethanen, *N*-Silylcarbamoylchloriden, *N*-Silyliminocarbonsäurederivaten. Die Spaltung von SiN-Bindungen mit Thionylhalogeniden ist eine universelle Methode zur Darstellung von Sulfinylamin-Derivaten wie $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$ NC-N=S=O, RS-N=S=O, wie *O. J. Scherer* (Würzburg) ausführte. Alkalimetall-silylamine [MNR'(SiR₃)] reagieren mit Übergangsmetallcarbonylen M'-C≡O zu MOSiR₃ und M'-C=NR'. *G. Schirawski* (Braunschweig) klärte den Mechanismus dieser Reaktion auf und nutzte sie zur Darstellung neuer Isocyanidkomplexe.

Weitere Siliciumverbindungen

E. Hengge und *G. Starz* (Graz) gelang die Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; das Zwischenprodukt $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiH}$ zeichnet sich durch eine ungewöhnlich hohe vSiH-Schwingung bei 2295 cm⁻¹ aus. *E. A. Chernyshev* (Moskau) untersuchte Abfangreaktionen des Dichlorsilylens :SiCl₂ mit Naphthylsilanen und erhielt eine Vielzahl von Derivaten des 1,2-Disilacyclopentans und -hexans. Darstellung und Schwingungsspektren von methylierten Isotetrasilanen und Neopentasilan behandelte der Vortrag von *U. Goetze* (Braunschweig). Insbesondere das $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiH}$ gibt mit vSiH = 2051 cm⁻¹ und J_{1H29Si} = 155 ± 2 Hz den extremen elektronenschiebenden Effekt der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe zu erkennen. Wie andere Phosphine kann auch $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$ Ligand in Übergangsmetallkomplexen sein; nach *H. Schumann* (Würzburg) bildet es mit den Gruppen Ni(CO)₃, Fe(CO)₄, Cr(CO)₅ und Co(CO)₂NO an der Luft beständige Verbindungen allerdings geringer thermischer Stabilität.

Si-Metall-Bindungen

Neben Si-Alkalimetall-Verbindungen [*E. Amberger* (München)] und dem Tris(trimethylsilyl)thallium, über das *A. G. Lee* (Cambridge) berichtete, standen Si-Übergangsmetall-Verbindungen im Vordergrund. Der radikalische Zerfall von (R₃Si)₂Hg erzeugt R₃Si-Radikale, die sich leicht an ungesättigte Systeme addieren [*W. P. Neumann* (Gießen)]. Erstmal konnten auch SiTi-Bindungen geknüpft werden. TiCl₄

[3] *N. Wiberg*, *W.-Ch. Joo* u. *W. Uhlenbrock*, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 640 (1968).

und $(C_6H_5)_3SiK$ setzen sich nach *H. Zimmermann* (Graz) zu $[(C_6H_5)_3Si]_4Ti^{[4]}$ um; die Synthese von Cyclopentadienylsilyl-Titanderivaten gelang auch *M. F. Lappert* (Brighton). Nach ^{57}Fe -Mössbauer- und IR-Spektren sind die Verbindungen $(SiH_3)_nFeH_{2-n}(CO)_4$ ($n = 1, 2$) *cis*-oktaedrisch aufgebaut; auch andere SiH_3 -Verbindungen wie $H_3SiCo(CO)_4$ und $H_3SiMn(CO)_5$ wurden von *B. J. Aylett* (London) dargestellt und untersucht. *F. Glockling* (Durham) benutzte die Reaktion von PtH_2 mit HSi -Gruppen, die mit ca. 20 kcal/mol exotherm abläuft, zur Synthese neuer $SiPt$ -Verbindungen. H_2 , HCl , CH_3J und H_2O spalten die $SiPt$ -Bindung bereits unter milden Bedingungen.

Physikalisch-chemische Messungen

Schließlich wurde auch ein breites Spektrum physikalisch-chemischer Untersuchungen dargelegt, das von der Bestimmung der Struktur neuer käfigartiger Disilylmethylene mit Hilfe der Kernresonanz- und Massenspektrometrie [W. J. Owen (Barry)] bis zu quantenchemischen Rechnungen an Benzyl-, Aryl- und Alkenylsilanen [J. Nagy (Budapest)] reichte. H. Bock (München) beschäftigte sich mit der Frage, warum Silylketone im Gegensatz zu den farblosen Alkylketonen gelb sind. Aus Ionisierungsgesetzen, Halbstufen-Reduktionspotentialen, Charge-transfer- und Elektronen-anregungsgesetzen stellte er ein experimentelles MO-Schema zusammen, aus dem hervorgeht, daß die erniedrigte Anregungsenergie des langwelligeren $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges auf eine Anhebung des Sauerstoff-n-Elektronenpaars durch den starken induktiven Effekt der R_3Si -Gruppe und eine gleichzeitige Absenkung des π^* -Niveaus durch eine Elektronen-rückgabe $(O=C)\pi \rightarrow Si$ zurückgeht. Dipolmomentmessungen und $p_{\pi d\pi}$ -Anteile korrelierten S. Ferenczi-Gresz (Budapest) bei Organo-oxysilanen und V. Vaisarová (Prag) bei Phenyl-halogensilanen. Wechselwirkungen zwischen Protonen-donoren vom Typ $-CH$, $-NH$ oder $-OH$ und SiO - oder SiN -Verbindungen wies M. Jakoubková (Prag) IR-spektroskopisch nach, und über die Zuordnung der IR-Spektren von Siloxanen und Alkoxy-silanen berichtete A. Marchand (Bordeaux). Einen vereinfachten, universellen Kraftkonstanten-satz zur Wiedergabe der Schwingungsspektren von Phenyl-Si-Verbindungen präsentierte F. Häfler (Münster). Über die Normalkoordinatenanalyse aller Trimethylsilylverbindungen mit maximaler Anzahl von $(CH_3)_3Si$ -Gruppen der Elemente E der 4.-7. Hauptgruppe referierte H. Bürger (Braunschweig). Aus seinen Rechnungen ergeben sich neben den SiE-Valenz-kraftkonstanten und der Eingrenzung der SiESi-Bindungs-winkel auch Korrelationen zwischen C_3Si -Deformations-schwingungen und der Masse des vierten Substituenten.

[4] E. Hengge u. H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 80, 153 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 142 (1968).

Durch Kernresonanzuntersuchungen wies *E. G. Rochow* (Cambridge, Massachusetts) nach, daß Methylpolysilazan-Ketten flexibel sind und ihre Flexibilität durch Verzweigungen erhöht wird; die Drehbarkeit der CH_3 -Gruppe bleibt in diesen Ketten erhalten. *J. Schraml* (Prag) analysierte die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer Vielzahl von Silyl-2,2-dichlorcyclopropanen und kam zu dem Schluß, daß zumindest NMR-spektroskopisch keine π -Bindungen zwischen Cyclopropanring und Si nachgewiesen werden können.

H. Bürger [VB 202]

Polyoxymethylene

Von H. Cherdron [*]

Polyoxymethylene sind auf mehreren Wegen darstellbar:

1. Kationische oder anionische Polymerisation von Formaldehyd,
 2. Polykondensation von Formaldehyd in wäßriger Lösung (über das instabile Methylenglykol),
 3. Kationische Polymerisation von cyclischen Tri- und Tetrameren des Formaldehyds.

Sehr eingehend untersucht sind die Homopolymerisation und die Copolymerisation von Trioxan, die sich durch eine Reihe von Besonderheiten auszeichnen. Kennzeichnend für diese ringöffnenden Polymerisationen sind einige Nebenreaktionen der wachsenden Polyoxytmethylenkationen wie Kettenübertragung, Transacetalisierung und Hydridwanderung. Sie bestimmen nicht nur die Art der Endgruppen und das Molekulargewicht, sondern sind auch für die chemische und molekulare Einheitlichkeit der entstehenden Polyoxytmethylene verantwortlich.

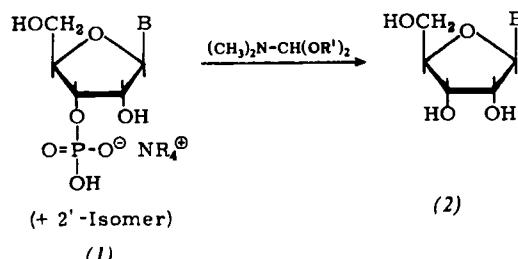
Infolge ihres weitgehend einheitlichen Molekülaufbaues kristallisieren Polyoxymethylene sehr leicht, wobei zwei Kristallmodifikationen beobachtet werden: eine orthorhomatische und eine hexagonale. Die orthorhomatische lagert sich oberhalb 80 °C irreversibel in die hexagonale um. Zahlreiche physikalische Eigenschaften resultieren aus diesem hochkristallinen Zustand, so die Unlöslichkeit von Polyoxymethylen in organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur, der hohe Elastizitätsmodul und die gute Kombination von Härte und Steifigkeit.

[GDCh-Ortsverband Südbaden, am 25. April 1969 in
Freiburg] [VB 203]

[*] Dr. H. Cherdron
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main), Postfach 800320

RUNDSCHAU

Zur Dephosphorylierung von Ribonucleosid-2'- oder -3'-phosphaten empfehlen J. Žemlička und S. Chládek eine neue Methode. Das Nucleotid wird zunächst in das Tetra-n-butylammoniumsalz (1) übergeführt, das getrocknet und mit



$$R = n-C_4H_9$$

$$R' = CH_3, (CH_3)_2C-CH_3$$

Dimethylformamid-dimethyl- oder -dineopentylacetal in DMF erhitzt wird. Aus der im Vakuum getrockneten Mischung kann das Nucleotid (2) z. B. papierchromatographisch in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Wenn die genannten Acetale z. B. durch Triäthylamin und Methanol ersetzt wurden, sank die Ausbeute erheblich. / Tetrahedron Letters 1969, 715 / -Kr. [Rd 36]

Einen neuen Weg zur Synthese von Cypridina-Luciferin und dessen Analogen beschreiben *S. Inoue, S. Sugiura, H. Kakoi und T. Goto*. α -Keto-aldehyde lassen sich unter milden Bedingungen mit 2-Aminopyrazinen in verdünnter HCl zu Di-hydroimidazopyrazinon-Derivaten kondensieren. Eine Lösung von Ätioluciferin-dihydrobromid (1) und racem. 1-Formyl-2-methyl-1-butanon liefert in siedendem wäßrigem Methanol in Gegenwart von etwas HBr in 70-proz. Ausbeute racemisches Luciferin-dihydrobromid (3). $\text{mp} = 252-253^\circ\text{C}$