

und $(C_6H_5)_3SiK$ setzen sich nach *H. Zimmermann* (Graz) zu $[(C_6H_5)_3Si]_4Ti^{[4]}$ um; die Synthese von Cyclopentadienyl-silyl-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 - 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 Ionisierungsenergien, Halbstufen-Reduktionspotentialen, Charge-transfer- und Elektronen-anregungsenergien stellte er ein experimentelles MO-Schema zusammen, aus dem hervorgeht, daß die erniedrigte Anregungsenergie des langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -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. Höfler (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 Polyoxytmethylenketionen 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.

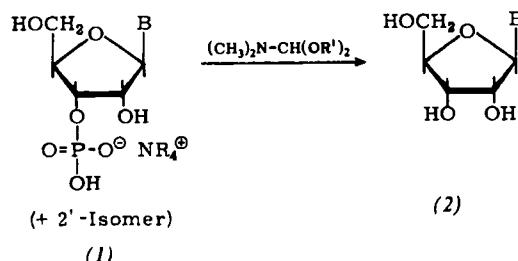
Infolge ihres weitgehend einheitlichen Molekülaufbaues kristallisieren Polyoxymethylene sehr leicht, wobei zwei Kristallmodifikationen beobachtet werden: eine orthorhomatische und eine hexagonale. Die orthorhomatische lagert sich oberhalb 80 °C irreversibel in die hexagonale um. Zahlreiche physikalische Eigenschaften resultieren aus diesem hochkristallinen Zustand, so die Unlöslichkeit von Polyoxymethylenen 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



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

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). $E_\text{P} = 252 - 253^\circ \text{C}$