

137. Hans Plieninger und Tadashi Suehiro: Synthese der 7.8-Dihydro-5.6-benzochinolin-carbonsäure-(3)

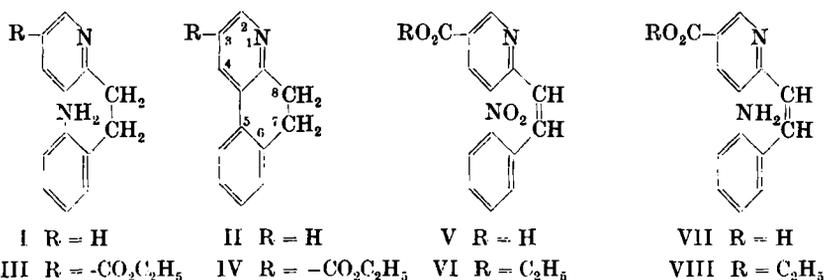
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Forschungslaboratorium der Knoll A.G. Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 30. März 1954)

Durch Zersetzung von Diazoniumderivaten der Verbindung III kann man in geringer Ausbeute 7.8-Dihydro-5.6-benzochinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (IV) gewinnen.

Neue Darstellungsweisen für 5.6-Benzochinolin-Derivate, besonders für in 7.8-Stellung reduzierte, sind im Hinblick auf eine Synthese der Lysergsäure wichtig.

Vor einiger Zeit haben D. H. Hey und J. M. Osbond¹⁾ über eine Synthese des 7.8-Dihydro-5.6-benzochinolins berichtet. Dieser hydrierte Chinolin-abkömmling II bildet sich in mäßiger Ausbeute bei der Zersetzung des *N*-Nitrosoacetyl-Derivates oder des Diazoniumsalzes der Verbindung I.



Wir haben schon vor längerer Zeit den Ringschluß der entsprechenden 3-Carbonsäure bzw. ihres Esters III untersucht, um zu der Dihydrobenzochinolin-carbonsäure IV zu kommen.

Die theoretischen Voraussetzungen sowie die Methodik solcher Ringschlüsse sind in der zitierten britischen Arbeit ausführlich beschrieben, auch entsprechen unsere Ergebnisse bei der Carbonsäure weitgehend denen der britischen Autoren, weswegen auf eine ausführliche Diskussion verzichtet wird. Es sei auch auf die Zusammenfassung ähnlich verlaufender Reaktionen von E. Bachmann²⁾ verwiesen.

Die Verbindung III haben wir durch Kondensation von *o*-Nitro-benzaldehyd mit 6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3) und nachfolgender Reduktion und Veresterung der entstandenen Verbindung V dargestellt. Wir fanden, daß sich die 6-Methyl-nicotinsäure besonders glatt mit aromatischen Aldehyden in der vom Picolin bekannten Weise umsetzen läßt. Die Hydrierung kann man entweder mit Raney-Nickel/Wasserstoff in einem Arbeitsgang erreichen (zu III), oder man reduziert mit Zinn(II)-chlorid zuerst zu dem Amino-olefin VII und dann katalytisch weiter zur Verbindung III.

¹⁾ J. chem. Soc. London 1949, 3164.

²⁾ E. Bachmann u. R. A. Hoffmann, Organic Reactions Bd. II, 224.

Hydriert man den Nitro-olefinester VI in Eisessig bei Gegenwart von Acetanhydrid, so kann man direkt das Acetylderivat der Verbindung III erhalten. Bei größeren Ansätzen und ungenügender Rührung haben wir aber bei dieser Reaktion auch das entsprechende Acetylamino-olefin erhalten; d.h. es wurde nur die Nitrogruppe reduziert.

Über die Ringschlußversuche, ausgehend von den Aminen III oder VIII, über die im Versuchsteil ausführlich berichtet wird, kann zusammenfassend gesagt werden:

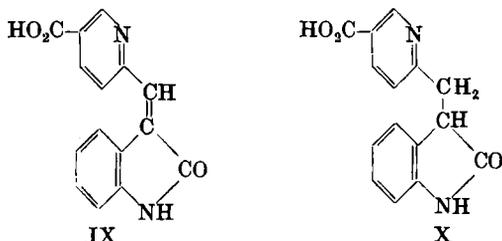
Das für die Cyclisierung in Frage kommende Wasserstoffatom am Pyridin-kern reagiert nur schwer unter Neubildung einer Kohlenstoffbindung. Meist werden andere Gruppen (aus dem Lösungsmittel) wie die Oxygruppe, Halogen, Wasserstoff oder der Phenylrest an die Stelle des Diazoniumrestes eingeführt. Nur bei der Zersetzung des Diazoniumsulfats der Verbindung III mit Kupfer oder beim Stehenlassen des Diazo-acetats der Verbindung III mit wenig Benzol bildet sich der gesuchte 7.8-Dihydro-5.6-benzochinolin-carbonsäureester. Man muß ihn durch Chromatographie an Aluminiumoxyd von amorphen, braunen Begleitstoffen abtrennen. Wir hofften, durch Zersetzung des Diazo-acetats der Verbindung III in großer Verdünnung die Ausbeute, die etwa 5% beträgt, verbessern zu können. In Benzollösung werden jedoch dann in der Hauptsache der Phenylrest und in Kohlenstofftetrachlorid-lösung Halogen eingeführt.

Die Zersetzung des Nitrosoacetylderivates der Verbindung III in Benzollösung führte zu einer kristallisierten Verbindung, deren Analysenwerte recht gut auf die Formel $C_{20}H_{19}O_4N_3$ stimmen. Die gelbe Farbe und der hohe Stickstoffgehalt deuten auf eine Azoverbindung, deren Konstitution aber bisher unklar ist.

Wir haben auch die Zersetzung des Triazens, gebildet aus Piperidin und dem Diazoniumsalz der Verbindung III, durch Chlorwasserstoff in Benzol untersucht. Dabei beobachteten wir den Eintritt von Chlor statt des Ringschlusses.

Behandelt man das Diazoniumsalz der Verbindung III mit Natriumphosphit, eine Methode, die bei der Pschorrschen Phenanthrensynthese besonders günstige Resultate liefert³⁾, so wird das entsprechende Phenol gebildet. Die günstige Ringbildungsmöglichkeit scheint hier keinen Einfluß zu haben. Bei der Cyclisierung der ungesättigten Verbindung VI hatten wir bisher keinen Erfolg, offenbar weil die *trans*-Form vorliegt.

Trotz der schlechten Ausbeuten sind die Versuche deswegen wichtig, weil ebenso wie aromatische Aldehyde auch Isatin mit der Methylnicotinsäure reagiert. Die erhaltene rote Verbindung IX läßt sich leicht mit Dithionit zu X reduzieren, beides Verbindungen, die den in der Lysergsäure vorhandenen Indolring in der Vorstufe des Oxindols enthalten.



³⁾ P. Ruggli u. A. Staub, *Helv. chim. Acta* **20**, 37 [1937].

Schließlich sei kurz die Synthese des 3-Carbäthoxy-pyridin-aldehyds-(6) erwähnt, der sich bei der Ozonspaltung des 6-Styryl-pyridin-carbonsäure-(3)-esters bildet und als Phenylhydrazon isoliert werden konnte.

T. Suehiro dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums.

Beschreibung der Versuche

Kondensation aromatischer Aldehyde mit 6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3): 6-Methyl-nicotinsäure wird mit der doppelten Menge des Aldehyds unter Rühren auf 170–180° erwärmt. In den meisten Fällen wird das Gemisch bald homogen und das Kondensationsprodukt fällt nach kurzer Zeit kristallisiert aus. Auf diese Weise wurden gewonnen:

6-Styryl-pyridin-carbonsäure-(3) in farblosen Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 223°.

$C_{14}H_{11}O_2N$ (225.2) Ber. C 74.62 H 4.92 N 6.21 Gef. C 74.70 H 4.90 N 6.21

Für Vergleichsversuche wurde hieraus durch Hydrierung mit Raney-Nickel in Natronlauge die entsprechende Phenyläthyl-pyridin-carbonsäure vom Schmp. 148–149° gewonnen.

6-[2-Nitro-styryl]-pyridin-carbonsäure-(3) (V); farblose Nadeln vom Schmp. 240°.

$C_{14}H_{10}O_3N_2$ (254.3) Ber. C 66.10 H 3.97 N 11.02 Gef. C 66.22 H 3.90 N 10.30

Durch Kochen mit alkohol. Salzsäure wird hieraus das schön krist. Esterhydrochlorid vom Schmp. 184° (Zers.) und daraus die freie Base (VI) vom Schmp. 128–130° gewonnen.

6-[β-(2-Amino-phenyl)-äthyl]-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (III), Methode A: 16.5 g des Esterhydrochlorids von VI werden in 300 ccm Alkohol aufgeschlämmt und unter Zusatz von 25 g alkoholfuchtem Raney-Nickel und 4.1 g wasserfreiem Natriumacetat bei 70° und 90 Atü Wasserstoff-Druck hydriert.

Nach der Reduktion wird der Alkohol eingedampft und der Rückstand mit verd. Essigsäure und Äther behandelt. Das Reduktionsprodukt löst sich in der Essigsäure und wird mit Sodalösung daraus gefällt. Aus Alkohol-Wasser erhält man feine Nadeln vom Schmp. 70°; Ausb. 6.2 g.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ (270.3) Ber. C 71.11 H 6.69 N 10.36 Gef. C 70.96 H 6.76 N 10.22

Aus der Ätherlösung werden etwa 2 g Ausgangsbasis zurückgewonnen. Bei Zimmertemperatur bleibt die Reduktion auf der Stufe der Azoverbindung stehen.

6-[2-Amino-styryl]-pyridin-carbonsäure-(3) (VII): 6 g der Verbindung V und 14 g Zinn(II)-chlorid werden mit 20 ccm konz. Salzsäure zu einem feinen Brei zerrieben und auf 70° erhitzt, wobei fast alles in Lösung geht. Bald fällt das Zinn-Doppelsalz der reduzierten Verbindung kristallin aus. Dieses wird abgesaugt und in der Kälte durch Sodalösung zerlegt. Nun wird filtriert und mit Essigsäure die rote Aminosäure ausgefällt. Die amorphe Verbindung wird abgesaugt und in konz. Salzsäure aufgelöst. Sofort fällt das sehr schwer lösliche Dihydrochlorid aus, dessen Schmp. über 300° liegt.

$C_{14}H_{12}O_2N_2 \cdot 2HCl$ (313.3) Ber. C 53.66 H 4.50 N 8.94 Cl 22.67

Gef. C 53.42 H 4.46 N 8.94 Cl 22.71

Aus verd. Salzsäure kann auch das prächtig kristallisierte Monohydrochlorid gewonnen werden, welches für die Diazotierung wegen der besseren Löslichkeit verwendet wird.

Leichter gewinnt man den Ester VIII dieser Verbindung auf folgende Weise: 3.3 g des Esters VI werden in 30 ccm 20-proz. Salzsäure aufgeschlämmt. In diese Mischung gibt man 8 g Zinn(II)-chlorid und erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Das ausgefallene Zinn-Doppelsalz wird abgesaugt und mit verd. Natronlauge in der Kälte behandelt, wobei sich alle Zinnsalze auflösen. Es bleibt eine gelbe, schön kristallisierte Verbindung vom Schmp. 142° zurück.

6-[β-(2-Amino-phenyl)-äthyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (III, R = CO₂H), Methode B: 2 g der Aminostyryl-Verbindung VII werden in einem Überschuß Sodalösung aufgelöst und bei Zimmertemperatur mit Raney-Nickel bei 50 Atü Wasserstoff-

Druck hydriert. Nach dem Filtrieren und Ansäuern mit Eisessig fallen farblose Nadeln aus, die aus Alkohol umkristallisiert werden; Schmp. 223°.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242.3) Ber. C 69.42 H 5.82 N 11.83 Gef. C 69.26 H 5.83 N 11.55

6- $[\beta$ -(2-Acetylamino-phenyl)-äthyl]-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester: 3.3 g des Esters VI werden unter Zusatz von 5 g Raney-Nickel in 40 ccm Eisessig und 20 ccm Acetanhydrid bei 100 Atü Wasserstoff-Druck hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird der Inhalt des Autoklaven filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und die nach kurzer Zeit auskristallisierende Verbindung aus wäBr. Alkohol umkristallisiert; Schmp. 110–114°. Aus Benzol erhält man feine Nadeln vom Schmp. 118–119°; Ausb. 1.7 g.

$C_{18}H_{20}O_3N_2$ (312.3) Ber. C 69.23 H 6.43 N 8.76 Gef. C 69.46 H 6.43 N 8.64

Bei schonender Verseifung mit verd. Natronlauge erhält man die acetylierte Säure vom Schmp. 212°.

6-[2-Acetylamino-styryl]-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (VIII): Bei Durchführung des letzten Versuchs unter ungenügender Rührung erhielten wir eine Verbindung vom Schmp. 196–197°. Die gleiche Verbindung entsteht auch aus VIII beim Acetylieren mit Acetanhydrid.

7.8-Dihydro-5.6-benzochinolin-carbonsäure-(3) (IV, R = CO₂H)

A. Über das Diazoacetat: 1 g des Amins III werden in 20 ccm 2*n* HCl gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 0.225 g Natriumnitrit in wenig Wasser diazotiert. Es wird filtriert und die Lösung mit 50 ccm Benzol gemischt. Unter Rühren und Kühlen läßt man tropfenweise eine Lösung von 6.4 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser zulaufen; man rührt 30 Minuten. Die dunkle Benzollösung wird abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Benzol an Aluminiumoxyd (nach Brockmann) chromatographiert. Mit Benzol allein werden nur Spuren eines Öls eluiert. Erst bei Zusatz von 5% Chloroform lassen sich aus der Säule ca. 50 mg eines Öls extrahieren, das beim Stehenlassen kristallisiert, während die Farbstoffe adsorbiert bleiben.

Die eluierte Verbindung ergibt nach dem Verseifen mit verd. Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure ein Kristallinat vom Schmp. 238°. Nach dem Umkristallisieren aus wäBr. Alkohol betrug der Schmelzp. 241° (Subl.).

$C_{14}H_{11}O_2N$ (225.2) Ber. C 74.66 H 4.92 N 6.22 Gef. C 73.99 H 5.34 N 6.25

Verdünt man das Diazoacetat bei dieser Reaktion mit 500 ccm anstatt mit 50 ccm Benzol, so erhält man nach analoger Aufarbeitung eine Verbindung, die ebenfalls bei 242° schmilzt. Der Schmelzp. nach Kofler gibt wegen der starken Sublimation keine guten Werte. Diese Verbindung zeigt jedoch die Analysenwerte C 79.88 H 6.26. Wäre eine Phenylgruppe an Stelle der Aminogruppe eingetreten, so sollte die Analyse

ergeben.
 $C_{20}H_{17}O_2N$ (303.3) Ber. C 79.32 H 5.62

B. Über das Diazoniumsulfat: 1 g des Amins III werden, wie im letzten Versuch beschrieben, jedoch in Schwefelsäure, diazotiert und unter Rühren und Kühlen mit ca. 2 g nach Gattermann bereiteten Kupfers versetzt. Nach 1 Stde. zeigt die Lösung keine Kupplungsreaktionen mehr. Die ausgefallene amorphe Verbindung wird in Benzol gelöst und, wie im vorigen Versuch beschrieben, an Aluminiumoxyd chromatographiert und als freie Säure vom Schmp. 242° isoliert. Gef. C 74.15 H 5.17.

Zersetzung des *N*-Nitrosoacetats der Verbindung III in Benzol: 2.3 g 6- $[\beta$ -(2-Acetamino-phenyl)-äthyl]-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester werden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm Acetanhydrid, 3 g Natriumacetat und 1 g Phosphorperoxyd versetzt. Zu dieser Mischung gibt man unter Rühren und Kühlen auf 0° 0.012 Mol Nitrosylchlorid als Lösung in Acetanhydrid. Nach etwa 30 Min. wird die Mischung auf Eis gegossen und mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wird mehrmals mit Wasser und schließlich mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird die Benzollösung eingedampft, wobei sich gelbe Nadeln abscheiden. Aus Benzol umkristallisiert, schmelzen sie bei 183°; Ausb. 0.26 g.

Auf $C_{20}H_{19}O_4N_3$ (365.3) Ber. C 65.70 H 5.22 N 11.50 OC₂H₅ 12.30

Gef. C 66.47 H 5.22 N 10.48 OC.H. 12.09

Zersetzung des *N*-Nitrosoacetats der Verbindung III in Kohlenstofftetrachlorid: Die Herstellung des Nitrosoacetats wird, wie im letzten Versuch beschrieben, vorgenommen. Jedoch wird das Reaktionsprodukt, mit etwa 30 ccm Kohlenstofftetrachlorid verdünnt, 20 Stdn. stehengelassen. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die mit Benzol durchlaufende, gelblich gefärbte Lösung hinterläßt beim Eindampfen ein Öl, das mit verd. Natronlauge verseift wird. Beim Ansäuern mit Essigsäure werden farblose, halogenhaltige Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 162–163° schmelzen.

$C_{14}H_{12}O_2NCl$ (261.8) Ber. C 64.25 H 4.62 N 5.34 Gef. C 64.21 H 4.53 N 5.29, 5.41

„Triazen“ aus Verbindung III und Piperidin: 1 g der Verbindung III wird in 20 ccm 2*n*HCl gelöst und mit einer Lösung von 0.255 g Natriumnitrit diazotiert. In diese Lösung läßt man bei 0° eine wäbr. Lösung von 0.34 g Piperidin und 3 g Natriumcarbonat einlaufen. Es fällt ein Öl aus, das beim weiteren Rühren kristallisiert; Schmp. 57° (aus wäbr. Alkohol).

$C_{21}H_{26}O_2N_4$ (366.3) Ber. C 68.83 H 7.16 N 15.29 Gef. C 69.03 H 7.29 N 15.28

Diazoniumchlorid der Verbindung VII: 3 g der Verbindung VII werden in 30 ccm 2*n*HCl bei –5° mit überschüss. Natriumnitrit behandelt. Langsam gehen die Kristalle in Lösung und das gelbe Diazoniumsalz fällt aus. Nach 1 Stde. hat sich alles umgesetzt.

$C_{14}H_{11}O_2N_3Cl_2$ (323.3) Ber. N 13.00 Gef. N 12.79

6-[2-Oxy-styryl]-pyridin-carbonsäure-(3): 1 g des im letzten Versuch beschriebenen Diazoniumchlorids wird in 20 ccm Wasser gelöst und in 80 ccm siedenden Alkohol gegossen, wobei sich Stickstoff entwickelt. Nach kurzer Zeit reagiert die Lösung nicht mehr mit β -Naphthol. Es wird i. Vak. eingedampft und die eingedickte Lösung mit Natriumacetat gefällt. Beim Lösen des ausgefallenen Niederschlags in Alkohol tritt Kristallisation ein. Aus Alkohol umkristallisiert: Schmp. 282°.

$C_{14}H_{11}O_3N$ (241.3) Ber. C 69.73 H 4.60 N 5.81 Gef. C 69.01 H 4.66 N 6.06

Zu der gleichen Verbindung kommt man durch Eintragen der Diazoniumsalzlösung in Heu- oder Natriumhypophosphitlösung.

6-[2-Brom-styryl]-pyridin-carbonsäure-(3): 3 g des Diazoniumsalzes werden in 30 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure erwärmt, wobei noch keine Stickstoffentwicklung stattfindet. Erst bei Zugabe von aktivem Kupferpulver wird Stickstoff entbunden. Bald fällt ein krist. Niederschlag aus, der nach dem Abkühlen zusammen mit dem Kupfer abgesaugt wird. Er wird in Sodalösung gelöst und nach dem Filtrieren mit Essigsäure als ein gelber Niederschlag ausgefällt.

Aus Alkohol umkristallisiert: Schmp. 235°.

$C_{14}H_{10}O_2NBr$ (304.2) Ber. Br 26.27 Gef. Br 26.15

6-[β -(2-Oxyphenyl)-äthyl]-pyridin-carbonsäure-(3): 3 g freie Säure der Verbindung III werden in 20 ccm 2*n*HCl und 3 ccm konz. Salzsäure aufgeschlämmt. Das auskristallisierende Hydrochlorid wird bei –5° mit Natriumnitritlösung behandelt, wobei es sich auflöst. Die Diazoniumsalzlösung wird langsam in eine Lösung von 15 g Natriumhypophosphit in siedendem Wasser gegossen (Stickstoff-Entwicklung!). Die Lösung wird heiß mit Aktivkohle versetzt und filtriert. Beim Abkühlen kristallisieren hellgelbe, kugelige Kristalle aus, die, aus Wasser umkristallisiert, bei 233° schmelzen.

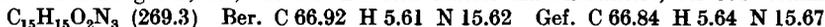
$C_{14}H_{13}O_3N$ (243.3) Ber. C 69.13 H 5.35 N 5.75 Gef. C 69.19 H 5.42 N 5.86

Kondensation von 6-Methyl-nicotinsäure mit Isatin: 2 g 6-Methyl-nicotinsäure werden mit 2.5 g Isatin gut gemischt und im Ölbad auf 130° erhitzt, wobei die Masse vollständig flüssig wird. Bei 150° schäumt sie auf und bei 170° erstarrt die Schmelze feinkristallinisch. Mit heißem Alkohol wird das fein gepulverte Reaktionsprodukt vom restlichen Isatin befreit; Schmp. 307°.

$C_{15}H_{10}O_3N_2$ (266.2) Ber. C 67.66 H 3.79 N 10.53 Gef. C 67.33 H 3.84 N 9.89

3-Carbäthoxy-pyridin-aldehyd-(6)-phenylhydrazon: 5 g des Äthylesters der 6-Styryl-pyridin-carbonsäure-(3) werden in 250 ccm reinem Essigester gelöst.

Bei 5–8° wird ein sehr verdünnter Strom Ozon hindurchgeleitet. Wenn Ozon im Abgas nachzuweisen ist, wird der Versuch abgebrochen. Die Lösung wird gleich darauf mit Raney-Nickel in der Kälte hydriert. Aufnahme 320 ccm Wasserstoff. Nach dem Filtrieren wird der Aldehyd mit verd. Salzsäure dem Essigester entzogen, mit Natriumacetat abgestumpft und mit essigsäurem Phenylhydrazin versetzt. Es fällt eine gelbliche Verbindung aus, die, aus Alkohol und Wasser umkristallisiert, bei 161° schmilzt:



138. Wolfgang Zimmermann: Über die Stabilität von chlorierten Methyl-chlorsilanen und chlorierten Methyl-siloxanen

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Halle (Saale)]

(Eingegangen am 1. April 1954)

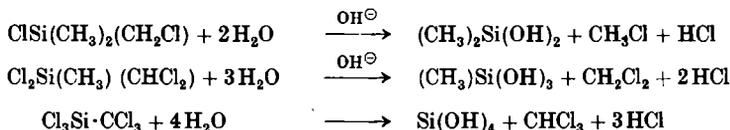
Bei der Einwirkung von Methanol auf Trichlormethyl-trichlorsilan wird im Gegensatz zur entspr. Reaktion mit Wasser der chlorierte Methylrest vom Silicium nicht abgespalten.

Perchlorierte Methyl-chlorsilane können plötzlich unter Wärmeentwicklung zerfallen, wobei die Bildung von Chlorwasserstoff und Verbindungen mit neuen Si-Cl-Bindungen neben anderen Zerfallsprodukten vorherrscht.

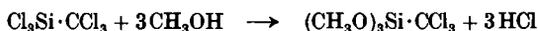
Dieser Zerfall tritt jedoch nur dann ein, wenn die Konstitution der chlorierten Methyl-chlorsilane bestimmten, hier festgelegten Bedingungen genügt. Bei der Perchlorierung von Methylpolysiloxanen treten starke strukturelle Veränderungen der Siloxanketten unter Aufspaltung und Kettenverzweigungen auf, die z.Tl. zu jenen labilen Chlormethyl-chlorsilanen führen.

Diese Tatsache rät zur Vorsicht bei der Durchführung der neuerdings in mehreren Patenten angegebenen Chlorierung an Silikonprodukten und deren Wärmehärtung.

Das chlorierte Derivat einer organischen Verbindung ist immer energiereicher als sein Ausgangsprodukt, und zwar nach L. Pauling¹⁾, um durchschnittlich 20.8 kcal/Mol bei Substitution eines Wasserstoffatoms; daher wird auch die Reaktionsfähigkeit einer chlorierten Verbindung mit der Anzahl der in ihr enthaltenen Halogenatome größer. Dementsprechend fanden R. H. Krieble und I. R. Elliott²⁾ bei chlorierten Methyl-chlorsilanen, daß die hydrolytische Abspaltbarkeit der substituierten Methylgruppen mit ihrem Chlorierungsgrad wächst:



Eine entsprechende Alkohololyse unter Sprengung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung tritt hingegen nicht ein:



¹⁾ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press Ithaca N. Y., 1942.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **67**, 1810 [1945].