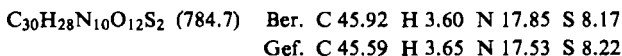


Wasser ausgefällt. Die Verbindung ist in Dimethylformamid und in Dioxan löslich, in Wasser und Äthanol schwer löslich. Schmp. (Zers.) 240° (aus Dimethylformamid/Äthanol); Ausb. 12.9 g (81.6% d. Th.).



b) nach der Carbodiimid-Methode: Zu einer Lösung von 5.5 g (0.01 Mol) III und 2.7 g (0.02 Mol) Isonicotinsäurehydrazid in Tetrahydrofuran/Wasser wurde eine Lösung von 4.5 g (0.022 Mol) *N,N'*-Dicyclohexyl-carbodiimid in Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen *N,N'*-Dicyclohexyl-harnstoffes wurde das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte wie unter a) beschrieben. Ausb. 5.6 g (71.3% d. Th.).

HUBERT SCHMIDBAUR und MAX SCHMIDT

Über Germanosiloxane, III¹⁾

Spaltung von Germanosiloxanen durch Schwefelsäure- und Chromsäureanhydrid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. Februar 1961)

Bis-trimethylgermanyl-sulfat wird durch doppelte Umsetzung mit Lithiumtrimethylsilanolat in Lithiumsulfat und Hexamethylgermanosiloxan (II) übergeführt. II liefert mit SO_3 Trimethylgermanyl-trimethylsilyl-sulfat (III), das sich bei höherer Temperatur zu Bis-trimethylsilyl-sulfat und Bis-trimethylgermanyl-sulfat disproportioniert. Wasserfreies Chromsäureanhydrid spaltet II in gleicher Weise und führt es in ein explosives Trimethylgermanyl-trimethylsilyl-chromat über.

Alkylsiloxane lassen sich durch Einwirkung von Säureanhydriden an der Si—O—Si-Brücke spalten und zu Silylestern umlagern. Solche Reaktionen verlaufen besonders leicht mit stark elektrophilen Säureanhydriden wie SO_3 ²⁻⁴⁾ und CrO_3 ^{5,6)}. Auf diese Weise werden Alkylsilylsulfate und Alkylsilylchromate erhalten. Alkylgermoxane zeigen unter analogen Bedingungen die gleichen Reaktionen⁷⁾. Es war daher zu erwarten, daß die kürzlich gefundenen Alkylgermanosiloxane ebenfalls solchen Umsetzungen zugänglich sein würden⁸⁾.

¹⁾ II. Mittel.: H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Chem. Ber. **94**, 1349 [1961].

²⁾ L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA, C. T. KERR und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 156 [1946].

³⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **70**, 470 [1958].

⁴⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. **93**, 878 [1960].

⁵⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. **70**, 704 [1958].

⁶⁾ E. W. ABEL, Z. Naturforsch. **15 b**, 57 [1960].

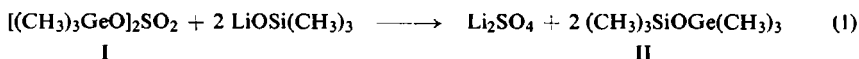
⁷⁾ M. SCHMIDT und J. RÜDISCH, unveröffentlicht.

⁸⁾ M. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Chem. Ber. **94**, 1138 [1961].

Während sich jedoch bei reinen Siloxanen oder Germoxanen nur reine Silyl- oder Germanylester bilden können, war es im Falle der Germanosiloxane nicht vorherzusehen, ob primär Mischester von Silanolen und Germanolen oder aber Gemische von reinen Silyl- und reinen Germanylestern entstehen würden. Wir haben deshalb die Reaktionen von Hexamethylgermanosiloxan mit SO_3 und CrO_3 studiert und dabei in eindeutiger Weise Mischester von Trimethylsilanol und Trimethylgermanol mit der betreffenden Säure isolieren können.

1. DARSTELLUNG VON HEXAMETHYLGERMANOSILOXAN (II)

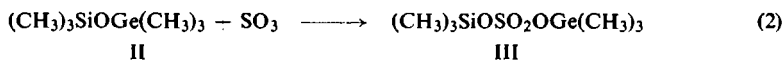
II war bisher nur auf dem Weg über Trimethylchlorgerman dargestellt worden⁸⁾. Um neue Darstellungsmöglichkeiten für diese interessante Verbindung zu erarbeiten, sind wir vom Bis-trimethylgermanyl-sulfat (I) ausgegangen. I reagiert in ätherischer Lösung rasch mit 2 Moll. Lithiumtrimethylsilanolat unter Abscheidung von Lithiumsulfat und II entsteht in guter Ausbeute:



Schmelz- und Siedepunkt des durch fraktionierte Destillation isolierten Produkts stimmen genau mit den Konstanten von früher aus $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ gewonnenen Präparaten überein. Die IR-Spektren sind ebenfalls völlig identisch.

2. HEXAMETHYLGERMANOSILOXAN UND SCHWEFELTRIOXID

Zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{OGe(CH}_3)_3$ (III), in dem ein Ge-Atom der Ausgangsverbindung I durch Silicium ersetzt ist, ließen wir stöchiometrische Mengen reinsten Schwefeltrioxids auf absolut trockenes und reines II einwirken. Bereits bei -35° setzt stark exotherme Reaktion ein. Dabei beginnen sich farblose und durchsichtige Kristalle abzuscheiden. Wird der Kristallbrei gegen Ende der Tieftemperaturreaktion vorsichtig bis zum vollständigen Schmelzen erwärmt, so erstarrt er beim erneuten Abkühlen zu prächtigen viereckigen Tafeln. Beim anschließenden Erhitzen im Hochvakuum auf $40-50^\circ$ können keine flüchtigen Bestandteile mehr abgezogen werden, wenn wirklich genau stöchiometrisch gearbeitet worden ist. Die Analyse des nach der Gleichung:

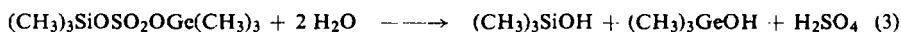


gebildeten Rohprodukts ergibt sehr genaue Werte.

Beim langsamen Erhitzen zeigen die rohen Kristalle ein Schmelzintervall von $92-98^\circ$, woraus zu entnehmen ist, daß nur geringe Mengen von reinem Trimethylsilylsulfat als Verunreinigung vorliegen können, da diese Substanz bereits bei $55-56^\circ$ schmilzt⁹⁾. Es konnte sich deshalb auch nicht um ein äquimolares Gemisch von Silyl- und Germanylsulfat handeln, wofür die Analysenwerte ja ebenfalls zutreffen würden.

⁹⁾ M. E. SOSHESTVENSKAYA, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. 8, 294 [1938].

Bei einem Versuch, das schwach verunreinigte Präparat durch Vakuumsublimation zu reinigen, zeigte sich, daß es bei der dazu nötigen Temperatur von 100–120° bereits merklich disproportioniert. In der ersten Kondensationszone des Sublimationsrohres (70°) fand sich reines III, im kälteren Teil aber reines Bis-trimethylsilyl-sulfat, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, während im Destillationskolben I zurückblieb. Alle genannten Substanzen wurden durch Schmelzpunkte und chemische Analysen identifiziert. Der durch Sublimation gereinigte Mischester wies kein wesentlich besseres Schmelzintervall auf. Daraus ist zu schließen, daß auch beim Schmelzen bereits teilweise Disproportionierung eintritt. III ist in fast allen trockenen und protonen-inaktiven Lösungsmitteln ohne Zersetzung löslich. An feuchter Luft, rascher in warmem Wasser, wird die Substanz hydrolysiert unter Bildung von Trimethylsilanol, Trimethylgermanol und Schwefelsäure nach der Gleichung:

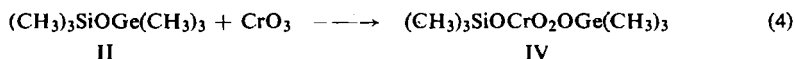


Die bei der Hydrolyse freigesetzte Schwefelsäure kann acidimetrisch oder gravimetrisch leicht bestimmt werden, wodurch eine einfache Analysenmöglichkeit gegeben ist.

Von der sublimierten Substanz wurde in Nujol-Suspension ein IR-Spektrum aufgenommen, welches zwischen 8 und 14 μ (715–1250/cm) die für Trimethylsiloxy- und -germoxy-Verbindungen typischen Banden zeigte, wie sie etwa auch im Hexamethylgermanosiloxan-Spektrum vorhanden sind. Dazu kommen zwei neue Banden zwischen 8 und 9 μ (1100 bis 1250/cm), welche der Einführung des Schwefelsäurerestes zuzuschreiben sind.

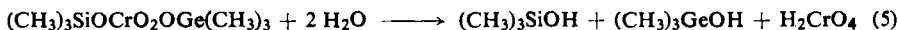
3. HEXAMETHYLGERMANOSILOXAN UND CHROMSÄUREANHYDRID

Chromsäureanhydrid löst sich praktisch nicht in reinem trockenem Benzol. Wird dem Benzol jedoch etwas II zugesetzt, so bildet sich beim Eintragen von CrO_3 schon bei 8–10° eine tief orangegelbe Lösung. Beim Einsatz stöchiometrischer Mengen der beiden Komponenten wird der Bodenkörper von CrO_3 schon nach kurzen Reaktionszeiten bei 35° vollkommen gelöst. Aus diesen Lösungen kann nach Abziehen des Lösungsmittels ein orangerotes Öl isoliert werden, dessen analytische Zusammensetzung der für IV berechneten entspricht. Die Rohausbeuten der Reaktion nach Gl. (4) sind praktisch quantitativ.



Der auf diese Weise gewonnene flüssige Chromsäureester IV kristallisiert beim Abkühlen zu orangefarbenen Nadeln, die auf Grund noch vorhandener Verunreinigungen zwischen –3 und +2° relativ unscharf schmelzen. Beim Aufbewahren bei Raumtemperatur und bei vorsichtigem Erwärmen zersetzt sich IV unter Autoxydation und Abscheidung schwarzer Chromoxyde. Beim schnellen Erhitzen dagegen ereignen sich wie auch beim reinen Silylchromat^{5,6)} zuweilen äußerst heftige Explosionen. Deshalb wurde von einer Reinigung des Produkts durch Destillation abgesehen. Abgesehen von der Gefährlichkeit der Destillation war bei einer solchen Operation auch wieder mit Disproportionierungsreaktionen zu rechnen, wie sie beim analogen Schwefelsäureester beobachtet wurden.

Der neue Chromsäureester ist mit fast allen protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln mischbar, unterliegt aber auch in Lösung der Autoxydation. Von Wasser wird die Substanz in nur langsamer Reaktion hydrolysiert unter Bildung von Trimethylsilanol, Trimethylgermanol und wäßrigen Chromsäurelösungen nach der Gleichung:



Die jodometrische Titration der Chromsäure erlaubt eine einfache analytische Bestimmung der Verbindung.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein IR-Spektrum im Bereich von 2–15 μ aufgenommen. Es zeigt neben den im Bereich von 2–11 μ vorhandenen Banden, die für alle Methylsilyl- und -germanyl-Verbindungen typisch sind, einen sehr komplexen Bandenzug hoher Intensität von 11–13.5 μ (909–740/cm), aus dem erst bei höherer Auflösung eine ganze Reihe von Einzelbanden herauszuschälen sind. Ein Großteil davon entspricht denen im Hexamethyldigermoxan und Hexamethylgermanosiloxan und ist demzufolge dem Germanyl- und Silylrest des Moleküls zuzuordnen¹⁰. Bei 11 μ (909/cm) dagegen tritt eine ganz neue Bande auf, die auf die Einführung des Chromatrestes zurückzuführen ist. Die Si–O-Schwingung zwischen 10 und 10.5 μ (1000–950/cm) ist in zwei Einzelbanden aufgeteilt und gegen längere Wellen hin verschoben, was deutlich auf eine Schwächung dieser Bindung im Vergleich mit Hexamethylgermanosiloxan hinweist.

Wegen der hohen Zersetzlichkeit der untersuchten Substanz wurde ihr IR-Spektrum im Perkin-Elmer-Infracord-Gerät aufgenommen. Dadurch wird eine nur etwas geringere Meßgenauigkeit erreicht, andererseits aber die Substanz durch sehr kurze Meßzeiten vor der Zersetzung bewahrt.

Der Mechanismus der beiden betrachteten Reaktionen nach Gl. (2) und (4) dürfte im wesentlichen mit dem für die Reaktion des Hexamethylgermanosiloxans mit Aluminiumchlorid vorgeschlagenen übereinstimmen. Die Bildung des jeweiligen Mischesters der Schwefelsäure und Chromsäure ist eine weitere Bestätigung für den angenommenen intramolekularen Verlauf mit Mehrzentrenprozeß¹¹.

Dem Institutsvorstand Herrn Prof. Dr. h. c. EGON WIBERG sind wir für die Gewährung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Fräulein Dipl.-Chem. J. RUIDISCH für das zur Verfügung gestellte Bis-trimethylgermanyl-sulfat, der UNION MINIÈRE DU HAUT-KATANGA für kostenlose Lieferung von Germanium und dem FONDS DER CHEMIE für finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Hexamethylgermanosiloxan (II)*: 2.76 g frisch sublimiertes reines *Bis-trimethylgermanyl-sulfat (I)* (8.35 mMol, Schmp. 138–139°) werden in 25 ccm wasserfreiem Diäthyläther gelöst bzw. suspendiert und unter magnet. Rühren und Rückfluß im Laufe einer Stunde mit einer Lösung von 1.63 g ebenfalls frisch sublimiertem *Lithiumtrimethylsilanolat* (17.0 mMol) in 12 ccm absol. Diäthyläther versetzt. Die Apparatur ist dabei mit Trockenrohren gegen Feuchtigkeitseintritt geschützt. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag von Lithiumsulfat, der sich beim anschließenden 6stdg. Kochen unter Rückfluß noch vermehrt. Nachdem der

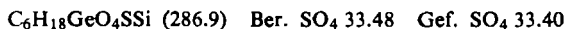
¹⁰ H. KRIEGSMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1088 [1957].

¹¹ M. P. BROWN, R. OKAWANA und E. C. ROCHOW, Techn. Report, Contract Nr. Nonr. 1866 (13), Chem. Branch, Office of Naval Research [1959].

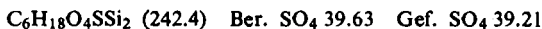
Niederschlag über Nacht absitzen konnte, wird das Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand zweimal mit 2 ccm Äther nachgewaschen. Durch Destillation über eine Mikrokolonne wird aus dem Filtrat das Lösungsmittel entfernt und das Produkt in reiner Form isoliert. Ausb. 2.3 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$ (II) vom Sdp. 116–117.5° (65% d. Th.).

Das IR-Spektrum ist identisch mit dem bereits beschriebenen⁸⁾. Ein Gaschromatogramm zeigte die hohe Reinheit des Produkts.

2. *Hexamethylgermanosiloxan und Schwefeltrioxid*: In einem Mikrokolben werden 0.3 g reines Schwefeltrioxid (3.75 mMol), welches vorher mehrfach über Phosphorpentoxid destilliert worden war, einkondensiert. Der Kolbeninhalt wird mit flüss. Luft eingefroren und dann langsam unter absol. Feuchtigkeitsausschluß mit der stöchiometrischen Menge von (vorher über Natrium destillierten) 0.78 g II (3.75 mMol) überschichtet, welches sofort ohne zu reagieren ausfriert. Beim vorsichtigen Auftauen des Gemisches setzt schon kurz oberhalb des Schmelzpunktes des Germanosiloxans exotherme Reaktion ein, welche durch Kühlen gemäßigt werden muß. Nach dem Abklingen der Hauptreaktion wird das Kölbchen noch kurz erwärmt, bis der ganze Inhalt eben geschmolzen ist. Beim Abkühlen kristallisiert die ganze Schmelze zu farblosen trockenen Tafeln von *Trimethylgermanyl-trimethylsilyl-sulfat* (III). Beim Erwärmen i. Hochvak. auf 40–50° werden keine flüchtigen Bestandteile mehr abgegeben. Rohausb. 1.07 g (99.2% d. Th.). Analyse des Rohproduktes (Schmp. 92–98°):



Zur Sublimation der Substanz wird der Sublimationskolben mit einem längeren waagrecht liegenden Rohr versehen, dessen erste Zone durch Heißluft auf ~70° erwärmt wird. Wird nun der Kolben allmählich auf ~120° erhitzt, so sublimieren im Ölpumpenvakuum verschieden leicht flüchtige kristalline Substanzen ab. Die erste kondensiert sich erst im kälteren Teil des Rohres zu zerfließlichen Kristallen vom Schmp. 54–56° (Lit.⁹⁾ für *Bis-trimethylsilyl-sulfat*: 56–58°).



Die zweite Substanz, die in der Warmluftzone kondensiert, erweist sich als III: Schmp. 93–96°, Sublim.-Temp.₁ 95–105°, SO₄-Gehalt 33.15% (s. o.). Im Kolben hinterbleibt *Bis-trimethylgermanyl-sulfat* vom Schmp. 138–139° (Lit.⁷⁾: 138–139°).

3. *Hexamethylgermanosiloxan und Chromsäureanhydrid*: Wegen der Gefährlichkeit des Produkts ist die Reaktion mit kleinen Mengen auszuführen!

180 mg wasserfreies *Chromsäureanhydrid* (1.8 mMol) werden mit einer auf 10° gekühlten Lösung von 0.37 g II (1.8 mMol) in 5 ccm wasserfreiem Benzol versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß und magnetischem Rühren allmählich auf 35° erwärmt, bis der Bodenkörper mit Ausnahme der evtl. im CrO₃ enthaltenen Verunreinigungen gelöst ist. Die orangegelbe Lösung wird rasch unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine Umkehrfritte filtriert und das Lösungsmittel bei 10° i. Hochvak. entfernt. Dabei hinterbleibt IV als orangerotes Öl vom Schmp. –3 bis +2°. Rohausb. 505 mg (91.5% d. Th.).



4. *Infrarotspektren*: Das Spektrum von III wurde in Nujolsuspension im NaCl-Bereich von 7–15 μ mit dem Gerät Perkin-Elmer, Mod. 21, vermessen. Es gelten die üblichen Fehlergrenzen.

Das Spektrum von IV konnte in flüssiger Phase, Schichtdicke 0.01 mm, zwischen NaCl-Fenstern im Bereich von 2–15 μ im Infracord-Gerät (Perkin-Elmer) aufgenommen werden. Die Fehlergrenzen liegen deshalb naturgemäß höher.

[1/cm] (st = stark, schw = schwach, s = sehr, Sch = Schulter, m = mittel)

$(\text{CH}_3)_3\text{GeOSO}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (III): 1232 (st), 1196 (st), 1160 (s st), 1048 (st), 942 (m), 870 (Sch), 832 (st), 756 (m).

$(\text{CH}_3)_3\text{GeOCrO}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (IV): 2976 (m), 2917 (schw), 1954 (s schw), 1825 (s schw), 1487 (s schw), 1408 (m), 1250 (s st), 1051 (m), 983 (s st), 964 (s st), 909 (st), 873 (Sch), 838 (s st), 820 (Sch), 787 (s st), 752 (st), 678 (m).

WILHELM TREIBS und MANFRED WAHREN¹⁾

Über Pikrylierung und analoge elektrophile Substitutionen, II²⁾

Indole und Indolizine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 6. Februar 1961)

Ebenso wie Azulene in 1(≡3)-Stellung lassen sich Indole und *N*-Alkyl-indole in 3-Stellung und noch bereitwilliger Indolizine (Pyrrocoline) in 1-Stellung ohne Katalysatoren durch Pikrylhalogenide substituieren. Analog reagieren Indole mit Tritylchlorid. Während die Tritylindole farblos sind, verschiebt Pikrylsubstitution bei Azulenen die Hauptbande im sichtbaren Spektrum hypsochrom, bei Indolen und Indolizinen dagegen infolge der Beteiligung polarer Strukturen an der Mesomerie stark bathochrom. Pikrylindolizine lassen sich nach VILSMEIER in Aldehyde überführen.

Vor kurzem berichteten wir, daß sich Azulene mit unbesetzter 1(≡3)-Stellung ohne Friedel-Crafts-Katalysatoren durch Pikrylhalogenide substituieren lassen, wobei primär Moladdukte entstehen.

In Fortführung dieser Versuchsreihe übertrugen wir die gleiche elektrophile Substitution zunächst auf Indole und Indolizine.

A. PIKRYLIERUNG VON INDOLEN

Indole bilden in Lösungen mit Pikrylhalogeniden im Molverhältnis 1 : 1 kristallisierte *Addukte*, die sich aber infolge ihrer meist sehr guten, die Reinigung erschwerenden Löslichkeit und ihrer geringen Schmelzpunktsunterschiede zur Charakterisierung wenig eignen. Z. B. kristallisiert das Addukt aus 2-Methyl-indol und Pikrylchlorid in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 114°, dasjenige aus Skatol und Pikrylbromid in gelbroten Nadeln vom Schmp. 106–107°.

¹⁾ Teil der Doktorarb. M. WAHREN, Universität Leipzig 1961.

²⁾ I. Mittel.: W. TREIBS, K.-H. JOST, CHR. KURPJUN und G. SCHROTH-GRUNDKE, Chem. Ber. 94, 1728 [1961]; zugleich „Über bi- und polycyclische Azulene“, XLVI. Mittel.