

## Das Silicium-dibromid $[\text{SiBr}_2]_x$ und seine Derivate

Von M. SCHMEISSER und M. SCHWARZMANN

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München \*

(Z. Naturforschg. **11 b**, 278—282 [1956]; eingegangen am 1. Februar 1956)

Aus  $\text{SiBr}_4$  und Magnesium konnte in Ätherlösung ein Silicium-subbromid der Zusammensetzung  $[\text{SiBr}]_x$  gewonnen werden; aus  $\text{SiBr}_4$  und elementarem Silicium entstand bei  $1200^\circ\text{C}$  neben dem bereits bekannten  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  das bisher unbekannte  $[\text{SiBr}_2]_x$  als kolophonium-artige, feste, in Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln gut lösliche Substanz. Diese war vielfältigen Reaktionen zugänglich: Bei der Hydrolyse entstand eine umlagerungsfähige Subkieselsäure; mit Ammoniak bildeten sich unter Spaltung von Si—Si-Bindungen verschiedene Ammonolyseprodukte; bei der Hydrierung mit  $\text{LiAlH}_4$  entstand neben höhermolekularen Polysilanen zu 30%  $[\text{SiH}_2]_x$ ; Grignardverbindungen lieferten Subalkyle der Zusammensetzung  $[\text{SiR}_2]_x$ ; mit wasserfreier Essigsäure bildeten sich über Si-subacetate Si-acetyl-Verbindungen mit der Gruppierung Si— $\text{COCH}_3$ , wobei Essigsäureanhydrid abgespalten wurde und Umlagerungen eintraten.

Im Rahmen von Arbeiten über anorganische Säurefluoride sollte versucht werden, Silicium-subfluoride durch Umsetzungen der von uns<sup>1</sup> aus  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (bzw.  $\text{SiF}_4$ ) und Aluminiumhalogeniden dargestellten Siliciumchlor- (brom- oder jod-) fluoride des Typs  $\text{SiCl}(\text{Br}, \text{J})_x\text{F}_{4-x}$  mit aktiven Metallen wie Natrium, Kalium oder Magnesium zu erhalten. Es schien vor Inangriffnahme dieser Versuche ratsam, als Modellreaktion die Einwirkung von Metallen auf  $\text{SiBr}_4$  zu studieren, um über die Abspaltbarkeit des an Silicium gebundenen Broms Klarheit zu gewinnen. Die im Zusammenhang mit ganz anderen Fragestellungen von Rheinboldt und Schwenzler<sup>2</sup> getroffene Feststellung, daß Magnesium in Äther gelöstes Siliciumtetrabromid nicht zu elementarem Silicium zu reduzieren vermag, konnte uns zunächst nicht weiterhelfen. Wir studierten daher die genannte Umsetzung erneut und stellten fest<sup>3</sup>, daß dabei ein festes, gelbbraunes Silicium-subbromid  $[\text{SiBr}]_x$  erhalten wurde.

In Äther wurden 36,5 g trockene Magnesiumspäne suspendiert und unter Ausschluß von Luftsauerstoff und

\* Herrn Prof. Dr. W. Hieber zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> M. Schmeißer u. H. Jenkner, Z. Naturforschg. **7 b**, 191 [1952].

<sup>2</sup> H. Rheinboldt u. K. Schwenzler, J. prakt. Chem. [2] **140**, 286 [1940].

<sup>3</sup> Dieser Teil der Versuche wurde von Herrn K. Grammer durchgeführt.

<sup>4</sup> Über das chemische Verhalten dieses  $[\text{SiBr}]_x$  wird gesondert berichtet werden.

<sup>5</sup> R. Schwarz u. H. Meckbach, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 241 [1937]; R. Schwarz, Angew. Chem. **67**, 117 [1955].

Luftfeuchtigkeit nach und nach 348 g Siliciumtetrabromid zugegeben. Das Reaktionsgefäß trug einen Rückflußkühler, der zur Verhinderung des Eindringens von Luft mit einem Quecksilber-Überdruckventil verbunden war. Nach Zugabe des gesamten  $\text{SiBr}_4$  wurde das Reaktionsgemisch noch einige Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Danach hatten sich zwei Schichten gebildet: die untere braune enthielt  $\text{MgBr}_2$ -ätherat und das hochpolymere  $[\text{SiBr}]_x$ , die obere gelbe Lösung Magnesiumbromid und geringe Mengen niedermolekularer Si-subbromide in Äther. Die Trennung des  $[\text{SiBr}]_x$  vom Magnesiumsubbromid-ätherat konnte durch Extraktion mit Äther mühelos erreicht werden<sup>4</sup>.

Mit diesem für uns überraschend ausgegangenen Versuch war prinzipiell erwiesen, daß den hauptsächlich von Schwarz und Mitarbb.<sup>5</sup>, aber auch z. B. von Hertwig und Wiberg<sup>6</sup> sowie von Rochow und Didtschenko<sup>7</sup> bearbeiteten Silicium-subchloriden und -subjodiden<sup>8</sup> entsprechende Subbromide<sup>9</sup> zur Seite zu stellen waren.

Zur zusätzlichen Sicherung dieser Erkenntnis versuchten wir, auf einem anderen Weg — ohne Anwendung eines Lösungsmittels — zu Silicium-subbromiden zu gelangen, und fanden diesen in der Umsetzung von Siliciumbromid mit elementarem Silicium bei höheren Temperaturen. Das Primärprodukt

<sup>6</sup> K. A. Hertwig u. E. Wiberg, Z. Naturforschg. **6 b**, 336 [1951].

<sup>7</sup> E. Rochow u. R. Didtschenko, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5545 [1952].

<sup>8</sup> R. Schwarz u. A. Pflugmacher, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1062 [1942].

<sup>9</sup> Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß Friedel u. Ladenburg im Jahre 1880 (Liebigs Ann. Chem. **203**, 253 [1880]) bereits ein erstes Glied der Reihe der Si-subbromide, das  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ , dargestellt haben.

dieser Reaktion war allerdings nicht ein Subbromid der Formel  $[\text{SiBr}]_x$ , sondern — wie es im Vergleich zu den Arbeiten von Schäfer<sup>10</sup> nicht verwunderlich war — das Silicium-dibromid  $[\text{SiBr}_2]_x$ .

Über gasförmiges oder feingepulvertes Silicium, das sich in einem Pythagorasrohr befand, wurde bei 1200° durch Anschließen einer leistungsfähigen Hochvakuum-pumpe aus einem Vorratsgefäß  $\text{SiBr}_4$ -Dampf gesaugt. Ein Erwärmen des das  $\text{SiBr}_4$  enthaltenen Vorratsgefäßes erübrigte sich, da die Verdampfungsgeschwindigkeit des  $\text{SiBr}_4$  bei Raumtemperatur groß genug war. An das Rohr schloß sich eine auf —80° gekühlte Falle an, um flüchtige Produkte ( $\text{SiBr}_4$ ) abzufangen. Die Reaktionsprodukte ( $[\text{SiBr}_2]_x$  und geringe Mengen  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ ) setzten sich in der kalten Zone des Rohres ab und konnten nach Beendigung des Versuchs bei etwa 150° C herausgeschmolzen werden. Das beigemengte  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  wurde durch Destillation im Hochvakuum bei 160° C entfernt, der Rückstand wurde in Benzol gelöst, von festen Verunreinigungen (Silicium) abfiltriert und das Lösungsmittel wieder verdampft. So blieb eine Substanz der Zusammensetzung  $[\text{SiBr}_2]_x$  zurück, die folgende Analysenwerte ergab:

Gef.	Si 14,9	Br 85,0.
Ber.	Si 14,94	Br 85,06.

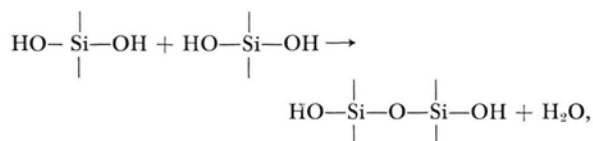
Wasserstoffentwicklung auf Zugabe von Natronlauge ( $\text{H}_{\text{NaOH}}$ ): Einwaage: 261,5 mg, gef.: 31,3 ml  $\text{H}_2$ ; ber. für das Verhältnis  $\text{Si} : \text{H}_{\text{NaOH}} = 1 : 2 = 31,1$  ml  $\text{H}_2$ .

$[\text{SiBr}_2]_x$  ist eine braune, in dünner Schicht klar durchscheinende Substanz von kolophonium-artiger, spröder Beschaffenheit. Sie ist sehr hydrolyse-empfindlich und in den meisten unpolaren Lösungsmitteln — besonders in Benzol — gut löslich. Bei Raumtemperatur und Feuchtigkeits-Ausschluß ist  $[\text{SiBr}_2]_x$  gegen Sauerstoff beständig. Erst oberhalb 100° C glimmte die Substanz auf und verbrannte zu  $\text{SiO}_2$ . Im Vakuum trat bis 190° keine Veränderung auf, erst ab etwa 200° C konnte eine Spaltung zu  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  und Subbromiden der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{SiBr}_{<2}]_x$  festgestellt werden. Bei 350° entstand  $[\text{SiBr}]_x$ , das dem aus  $\text{SiBr}_4$  und Magnesium erhaltenen Produkt glich, bei 550—600° C erreichte die Crackung mit der Bildung von elementarem Silicium ihr Ende. Exakte Aussagen über die Struktur des  $[\text{SiBr}_2]_x$  sind zur Zeit noch nicht möglich, doch spricht z. B. die gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln für ringförmige Gebilde begrenzter Größe. Bei kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol erhielten wir zwar Werte in der Größenordnung von 3000, doch möchten wir in Anbetracht der Problematik von Bestimmungen in diesem Wert-Bereich daraus keine bindenden Schlüsse ziehen.

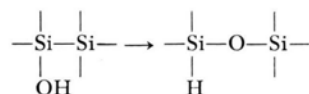
<sup>10</sup> H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. 274, 250; 265 [1953].

### Hydrolyse des $[\text{SiBr}_2]_x$

Bei der Hydrolyse, die durch Zugabe von viel Wasser zur Substanz bei 0° durchgeführt wurde, wurde, wie die Analyse (gef. 42,7; 42,8% Si) zeigte, unter geringfügiger Aufspaltung der —Si—Si-Bindungen eine bromfreie Subkieselsäure der Zusammensetzung  $[\text{Si}(\text{OH})_{2,2}]_x$  erhalten, die auf Zugabe von Natronlauge eine Wasserstoffentwicklung im Verhältnis  $\text{Si} : \text{H}_{\text{NaOH}} = 1 : 1,86$  zeigte. Beim Erhitzen im Hochvakuum spaltete diese Kieselsäure einerseits intermolekular unter Ausbildung von Si—O—Si-Bindungen Wasser ab:



andererseits fand — ohne daß Wasser als Reaktionsprodukt festgestellt werden konnte — eine intramolekulare Umlagerung gemäß



statt. Bei zu schneller Temperatursteigerung konnte diese Umlagerung explosionsartig verlaufen.

Versuche, diese Kieselsäure  $[\text{Si}(\text{OH})_{2,2}]_x$  quantitativ mit Diazomethan zu verestern, schlugen bisher fehl. Nur etwa 15% der Hydroxylgruppen konnten durch Methoxyl ersetzt werden. Bei der Veresterung trat nochmals eine geringe Aufspaltung von Si—Si-Bindungen ein: Das Verhältnis  $\text{Si} : \text{H}_{\text{NaOH}}$  sank auf 1 : 1,62.

### Ammonolyse

Bei der Umsetzung von  $[\text{SiBr}_2]_x$  mit wasserfreiem Ammoniak bei —35° spielten sich mehrere Reaktionen nebeneinander bzw. hintereinander ab: einmal der Ersatz von Brom durch  $\text{NH}_2$ -Gruppen, sodann die Kondensation mehrerer  $\text{NH}_2$ -Gruppen zu NH-Brücken und schließlich eine Aufspaltung von Si—Si-Bindungen.

Durch längeres Extrahieren des Primärproduktes mit flüssigem Ammoniak wurde schließlich ein elfenbein-farbenes, brom-freies, feuchtigkeits-empfindliches Produkt erhalten, das ein Verhältnis  $\text{Si} : \text{N} : \text{H}_{\text{NaOH}} = 1 : 1,65 : 1,32$  ergab. Aus dem Absinken des  $\text{H}_{\text{NaOH}}$ -Werts um ein Drittel konnte geschlossen wer-

den, daß im Durchschnitt jede dritte Si—Si-Bindung aufgespalten worden war.

Beim Erhitzen der Ammonolyseprodukte auf 220° C im Hochvakuum änderte sich das Verhältnis Si : H<sub>N<sub>3</sub>OH</sub> nicht, wohl aber stieg der Silicium- bzw. sank der Stickstoff-Gehalt. Bei dieser Temperatur fand also nur weitere Kondensation unter NH<sub>3</sub>-Aufspaltung, aber keine Aufspaltung von Si—Si-Bindungen statt.

Mit Pyridin gab [SiBr<sub>2</sub>]<sub>x</sub> in benzolischer Lösung ein als rotbrauner Niederschlag ausfallendes Addukt [SiBr<sub>2</sub> · C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]<sub>x</sub>

Gef.	Si 10,39	Br 60,00;
Ber.	Si 10,25	Br 59,88,

in einer Zusammensetzung also, die von dem von Wannagat und Schwarz<sup>11</sup> für das Pyridin-Anlagerungsprodukt an SiBr<sub>4</sub> gefundenen Zahlenverhältnis SiBr<sub>4</sub> : Pyridin = 1 : 2 abwich.

Durch Wasser und Lauge wurde das Addukt unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, bei 70° C trat an der Luft Entzündung ein.

#### Chlorierung und Fluorierung

Erste orientierende Versuche, [SiBr<sub>2</sub>]<sub>x</sub> in [SiCl<sub>2</sub>]<sub>x</sub> oder [SiF<sub>2</sub>]<sub>x</sub> überzuführen, verliefen nicht voll befriedigend: Bei Einwirkung von Chlor auf in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes [SiBr<sub>2</sub>]<sub>x</sub> wurden unter teilweiser Halogenverdrängung und weitgehender Aufspaltung der Si—Si-Bindungen Si<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> und Si<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> neben viel SiCl<sub>4</sub> erhalten.

Mit wasser-freiem Fluorwasserstoff bildete sich sofort SiF<sub>4</sub>; die üblichen Fluorierungsmittel (AsF<sub>3</sub>, AgF<sub>2</sub>, HgF<sub>2</sub>, bei 170° sogar ZnF<sub>2</sub>) wurden zu den entsprechenden Elementen reduziert; mit Fluorsulfonsäure trat heftigste Explosion ein.

Weitere Versuche auf diesem Gebiet sind im Gange.

#### Reaktion mit Magnesium

Wie SiBr<sub>4</sub> reagierte auch das [SiBr<sub>2</sub>]<sub>x</sub> in Äther mit Magnesium. Unter Erwärmung schied sich dabei allmählich ein braunes Pulver ab, das von dem mitgebildeten Magnesiumbromid durch Ätherextraktion befreit werden konnte. Das Reaktionsprodukt hatte jedoch nicht die Zusammensetzung [SiBr]<sub>x</sub>, sondern

<sup>11</sup> U. Wannagat u. R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 73 [1954].

<sup>12</sup> F. St. Kipping u. J. F. Sands, J. chem. Soc. [London] **119**, 380 [1921].

[SiBr<sub>1,46</sub>]<sub>x</sub>. Offenbar verlief die Reduktion des SiBr<sub>4</sub> über andere Zwischenstufen als die Umsetzung des [SiBr<sub>2</sub>]<sub>x</sub> mit Magnesium.

Si<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> dagegen reagierte wie SiBr<sub>4</sub>; hierbei entstand [SiBr]<sub>x</sub>.

#### Hydrierung mit LiAlH<sub>4</sub>

Bei Zugabe von LiAlH<sub>4</sub> zu einer ätherischen Lösung des [SiBr<sub>2</sub>]<sub>x</sub> setzte lebhafte Reaktion ein, die durch Kühlung gemäßigt werden mußte. Aus der Lösung schieden sich leichte elfenbein-farbene Flocken ab, die sich im trockenen Zustande sofort an der Luft entzündeten. Das bei der Zersetzung mit Natronlauge ermittelte Verhältnis von Si : H<sub>N<sub>3</sub>OH</sub> betrug 1 : 6,01, es lag somit Poly-silen [SiH<sub>2</sub>]<sub>x</sub> vor, das allerdings noch durch geringe Mengen Lithiumbromid verunreinigt war, die auch durch tagelanges Waschen mit Äther nicht völlig beseitigt werden konnten.

Dieses [SiH<sub>2</sub>]<sub>x</sub> war gegen alkalifreies Wasser beständig, mit Brom reagierte es unter Feuererscheinung.

Neben [SiH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>, das nur zu etwa 30% entstanden war, waren in der Ätherlösung noch höhermolekulare Poly-silane nachzuweisen, mit deren Identifizierung wir z. Z. beschäftigt sind.

#### Grignardierung

Von besonderer präparativer Bedeutung war die Umsetzung des [SiBr]<sub>2</sub> mit Grignardverbindungen, die glatt vor sich ging und zu Subalkylen der Formel [SiR<sub>2</sub>]<sub>x</sub> führte.

Silicium-subalkyle bzw. -subaryle sind bisher nur in geringem Ausmaß bekannt geworden: z. B. hat Kipping<sup>12</sup> 1921 [Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>x</sub> und einige analoge Verbindungen aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (bzw. R<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) und Natrium dargestellt. Auf dem gleichen Wege war Burkhardt<sup>13</sup> 1949 aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> zu [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> — neben anderen Produkten — gelangt. Fritz<sup>14</sup> schließlich hatte Silicium-subalkyle aus SiH<sub>4</sub> und Äthylen dargestellt.

Die bequeme Handhabung des [SiBr<sub>2</sub>]<sub>x</sub> erlaubte nun, fast beliebige Subalkyle des Siliciums glatt darzustellen. Bisher wurden die Subalkyle [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>, [Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>, [Si(nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sub>x</sub> und [Si(nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sub>x</sub> erhalten.

<sup>13</sup> Ch. A. Burkhardt, J. Amer. chem. Soc. **71**, 963 [1949].

<sup>14</sup> G. Fritz, Z. Naturforschg. **5b**, 444 [1950].

**Analysendaten**

$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_x$ :	Gef. Si 48,1	C 39,2	H 9,72.
	Ber. Si 48,72	C 41,32	H 10,41.
$[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_x$ :	Gef. Si 32,6	C 54,18	H 11,23.
	Ber. Si 32,59	C 55,8	H 11,62.
$[\text{Si}(\text{nC}_3\text{H}_7)_2]_x$ :	Gef. Si 25,7.		
	Ber. Si 24,59.		
$[\text{Si}(\text{nC}_4\text{H}_9)_2]_x$ :	Gef. Si 19,1.		
	Ber. Si 19,71.		

Eine C—H-Verbrennung der beiden letzten Substanzen scheiterte an der Bildung von SiC bei der Verbrennung,  $\text{H}_{\text{NaOH}}$ -Werte konnten bei diesen Verbindungen nicht bestimmt werden, da diese durch Laugen, wässriges Piperidin usw. zu langsam quantitativ zersetzt wurden.

Die Subalkyle sind, je nach der Größe des eingeführten Alkylrestes, gelbe, klar durchsichtige, zähe bis sehr zähe Öle von äußerst klebriger Beschaffenheit. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln recht gut löslich und zeigen typische Siliceigenschaften, wie Hydrophobie u. ä. Dagegen sind sie leicht entzündbar und verbrennen unter Sprühen zu SiC und  $\text{SiO}_2$ . Bei Berührung mit Luft verändern sie sich ziemlich rasch und werden dabei härter und plastisch formbar. Außerdem verlieren sie ihre Klebrigkeit. Die Löslichkeit der erhärteten Produkte ist geringer als die der Ausgangssubstanzen.

Über die bei der Erhärtung vor sich gehenden Reaktionen können z. Z. noch keine bindenden Aussagen gemacht werden. Die experimentellen Ergebnisse sprechen dafür, zwei parallel verlaufende Vorgänge anzunehmen: einmal eine Oxydation der Si—Si-Bindungen zu Si—O—Si-Bindungen durch den Luftsauerstoff; zum zweiten ein oxydatives Abspalten von Alkylresten. Für die erstgenannte Reaktionsweise spricht das Ausbleiben einer Wasserentwicklung nach Zugabe von Laugen nach stattgefundener Sauerstoffeinwirkung, für die zweite die danach festgestellte Zunahme des prozentualen Siliciumgehalts.

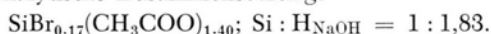
Bei der Umsetzung von  $[\text{SiBr}_2]_x$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  konnten nicht alle Bromatome durch Phenylgruppen ersetzt werden, vielmehr entstand eine Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_{1,2}\text{Br}_{0,8}]_x$  ( $\text{H}_{\text{NaOH}} = 2,09$ ) als leuchtend gelbes, in Benzol gut lösliches und durch Laugen leicht zersetzliches Pulver. Weitere Siliciumsubaryl-Verbindungen werden z. Z. untersucht.

**Umsetzung mit Essigsäure**

In Analogie zur Darstellung von Siliciumacylaten aus  $\text{SiCl}_4$  und Carbonsäuren war es aussichtsreich, aus

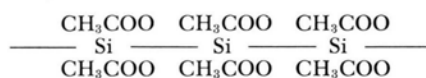
$[\text{SiBr}_2]_x$  und z. B. Essigsäure ein Subacetat des Siliciums darzustellen. Die entsprechende Reaktion zwischen  $[\text{SiBr}_2]_x$  und einer überschüssigen Menge von wasser-freiem Eisessig verlief glatt: Unter HBr-Entwicklung bildete sich eine gelbliche Lösung, die nach Abdestillieren des Eisessigs im Hochvakuum eine schmutzig-graue, sehr zähe Substanz hinterließ. Diese Substanz verbrannte in der Flamme explosionsartig und erhärtete sowohl bei An- wie bei Abwesenheit von Sauerstoff im Laufe kurzer Zeit. Sie zeigte noch geringen Bromgehalt und gab mit Laugen einen  $\text{H}_{\text{NaOH}}$ -Wert von  $< 2$  H pro 1 Si.

Analytische Zusammensetzung:



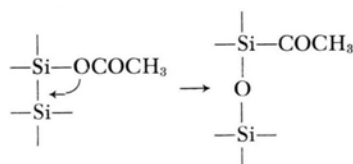
Bei mehrmaligem Zugeben von Eisessig konnte ein brom-freies, weißes, festes Produkt erhalten werden, das allerdings einen niedrigeren Acetatgehalt und niedrigeren  $\text{H}_{\text{NaOH}}$ -Wert zeigte.

Die Abweichung des Acetatgehalts und des  $\text{H}_{\text{NaOH}}$ -Werts von jeweils 2 pro 1 Atom Silicium, wie es für eine Substanz etwa der Formel

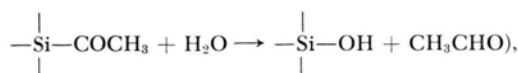


zu erwarten war, konnte auf zwei prinzipielle Sekundär-Reaktionen zurückgeführt werden:

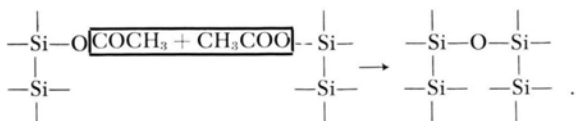
Einerseits trat eine Umlagerung des primär gebildeten Subacetats unter Ausbildung von Si—O—Si-Bindungen



und neuartigen Si-Verbindungen ein, die Acetylgruppen direkt am Silicium gebunden enthielten (diese Gruppierung konnte durch das Entstehen von Acetaldehyd — in Form seines Dinitrophenylhydrazons — bei der Hydrolyse des Sekundär-Produktes nachgewiesen werden:



andererseits fand eine Kondensation von Acetatgruppen zu Essigsäureanhydrid und Si—O—Si-Verbindungen statt:



Durch quantitative Verfolgung dieser Umlagerungs- und Kondensationsreaktionen beim Erhitzen im Hochvakuum konnte gezeigt werden, daß die unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid verlaufende Kondensation den Vorrang vor der Umlagerung hatte. Durch vorsichtiges stufenweises Erhitzen — vorsichtiges Erhitzen war notwendig, weil die Umlagerung manchmal explosionsartig unter Zertrüm-

merung der Apparatur vor sich ging — bis auf 400° C wurde ein elfenbein-farbenes Pulver gewonnen, das keine —Si—O—COCH<sub>3</sub>-, wohl aber —Si—O—Si- und —Si—COCH<sub>3</sub>-Gruppen enthielt. Bei diesem Produkt war das Verhältnis von Silicium zu H<sub>NaOH</sub> immer noch 1 : 1, es waren also noch Si—Si-Bindungen vorhanden. Bevor aber alle Si—Si-Bindungen durch Umlagerung gespalten worden waren, waren die gesamten Acetatgruppen als Essigsäureanhydrid entwichen.

Weitere Reaktionen des [SiBr<sub>2</sub>]<sub>x</sub>, insbesondere mit Alkoholen und Phenolen, werden z. Z. eingehend untersucht.

## Einschließungs-Erscheinungen in Lösungen<sup>1</sup>

Von W. LAUTSCH, W. BANDEL und W. BROSER

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **11 b**, 282—291 [1956]; eingegangen am 29. Februar 1956)

Folgende Stoffpaare wurden im Hinblick auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Einschlußverbindungen und Einschlußsystemen spektrophotometrisch untersucht:

1.  $\alpha$ -Dextrin-Tetrachlorsalizil, 2. Rinderserum-Albumin-Tetrachlorsalizil, 3. Globin-Tetrachlorsalizil, 4. Globin-Methylorange, 5.  $\alpha$ -Dextrin-Buttergelb, 6. Na-Desoxycholat-Buttergelb, 7. Na-Desoxycholat-Methylorange, 8.  $\alpha$ -Dextrin-Methylorange-Adrenalin.

Dabei zeigte sich, daß die Stoffpaare (1) und (5) Einschlußverbindungen im Molverhältnis 1 : 1, die Stoffpaare (3) und (4) solche im Molverhältnis 1 : 2 und die Stoffpaare (6) und (7) Einschlußverbindungen im Molverhältnis 2 : 1 bilden, während das Stoffpaar (2) ein Einschlußsystem liefert. Im Beispiel (8) wurde eine indirekte Methode zur Ermittlung von Einschlußgleichgewichten ungefärbter Verbindungen aufgezeigt; es ergab sich dabei, daß auch das Adrenalin mit dem  $\alpha$ -Dextrin eine Einschlußverbindung im Molverhältnis 1 : 1 bildet.

In einer Reihe von Arbeiten<sup>2-5</sup> konnte gezeigt werden, daß es nicht nur sinnvoll ist, auch in Lösungen von Einschluß-Verbindungen zu reden, sondern daß die bisher untersuchten Einschluß-Verbindungen in Lösung aus *einem* Molekül Cyclodextrin (Wirt) und *einem* Gastmolekül zusammengesetzt sind. Weiter konnte gezeigt werden, daß die Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast auf die hohe elektrische Feldstärke im Hohlraum des Cyclodextrins zurückzuführen ist, was zur Folge hat, daß dort polare und polarisierbare Moleküle gebunden werden und daß chemische Gleichgewichte durch Bildung von Einschluß-Verbindungen auf die Seite der stärker polaren bzw. leichter polarisierbaren Reaktionsteilnehmer verschoben werden. Ferner ergaben die Untersuchungen an

dem Stoffpaar Rinderserum-Albumin-Methylorange, daß es sich hierbei um ein System handelt, welches sich ähnlich verhält wie die Einschluß-Verbindungen, aber nicht einem einfachen MWG. folgt, weshalb wir es als ein „Einschluß-System“ bezeichneten und annehmen, daß im Albuminmolekül konzentrationsabhängige „Einschlußbezirke“ vorhanden sind, die von dem Gast aufgesucht werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Fermentmodelle interessierte es uns, festzustellen, ob es natürliche Eiweißstoffe gibt, die nicht nur zur Bildung von Einschlußsystemen, sondern auch von stöchiometrisch definierten Einschluß-Verbindungen befähigt sind. Ferner wollten wir prüfen, ob auch die Desoxycholsäure bzw. ihr Anion Einschluß-Verbin-

<sup>1</sup> W. Lautsch u. Mitarbb., 23. Mitt. über Fermentmodelle. 22. Mitt. s. W. Broser u. W. Lautsch, Z. Naturforschg., im Druck.

<sup>2</sup> W. Broser u. W. Lautsch, Naturwissenschaften **40**, 220 [1953].

<sup>3</sup> W. Broser u. W. Lautsch, Z. Naturforschg. **8 b**, 711 [1953].

<sup>4</sup> W. Broser, Z. Naturforschg. **8 b**, 722 [1953].

<sup>5</sup> W. Broser u. Ch. Bahr, Z. Naturforschg. **10 b**, 121 [1955].