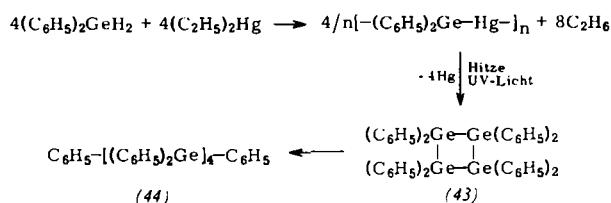


Auf dem gleichen Weg konnten nun kristalline Verbindungen mit  $R = CH_2CH(CH_3)_2$ ,  $C_2H_5$  ( $n = 9$ ),  $\beta$ -Naphthyl ( $n = 6$ ),  $\alpha$ -Naphthyl und  $p$ -Biphenyl ( $n$  noch unbekannt) erhalten werden. Unter anderen Bedingungen entstand hexameres Zinn-diisobutyl. Als Katalysator in (d) dient eine metallorganische Komplexverbindung, z. B.  $(C_2H_5)_2SnCl_2 \cdot 2 C_5H_5N$ .

Silicium- und Germanium-dialkyle konnten nicht nach (d) dargestellt werden [13], wohl aber entsteht tetrameres und ringförmiges, kristallines Germanium-diphenyl (43) [14, 15] aus dem Dihydrid in guter Ausbeute wie folgt:



(43) kristallisiert aus Benzol,  $F_p = 238^\circ C$  (teilw. Zers.), ist an der Luft beständig und geht mit Jod und Phenyllithium sowie mit Lithium und Brombenzol in das kristalline Dekaphenyl-tetragerman (44) über. Die zu (43) führende Synthese ist auf aliphatische Germanium-dialkyle übertragbar. – Aus  $(C_6H_5)_2GeCl_2$  entstehen mit feindispersem Lithium in Tetrahydrofuran außer einem Harz pentameres (leicht löslich in Benzol, fällbar mit Äther) und hexameres Germanium-diphenyl (schwer löslich in Benzol), beide ringförmig und gut kristallin, mit Reinausbeuten von 33 bzw. 3 %. Die Molekulargewichte wurden fast ausschließlich mit einem Dampfdruck-Osmometer bestimmt.

#### Anwendbarkeit der NMR- und der IR-Spektroskopie bei der Analyse von Steinkohlen

H. Oelert, Clausthal

Für eine Überprüfung der in der Literatur vorgeschlagenen Verfahren zur Bestimmung der Verteilung des Wasserstoffes in Kohle auf aromatische und aliphatische Bindungen wurden von einer Reihe Steinkohlenextrakte, die z. T. aus thermisch vorbehandelten Kohlen stammten, die IR- und NMR-Spektren aufgenommen. Dabei zeigten die IR-Spektren, daß die Extrakte ähnlich wie die in Kohlen IR-spektroskopisch erfassbaren Substanzen aufgebaut waren. Das Verhältnis der Bindungen des Wasserstoffes mit aromatischen und gesättigten C-Atomen ( $Ha/Hs$ ) wurde bestimmt. In den NMR-Spektren ergab sich  $Ha/Hs$  aus dem Flächenverhältnis der zugehörigen Signale. Als Signale wurden beobachtet: 1,4; 1,9; 3,0 ppm für  $Hs$  und 7,6 ppm für  $Ha$ , „chemical shift“ bezogen auf TMS. In den in Lösung gemessenen IR-Spektren wurden die Maximaextinktionen der Bänder bei 3030, 2920 und 2850  $cm^{-1}$  ermittelt. Um aus ihnen das Verhältnis  $Ha/Hs$  berechnen zu können, wurde aus einer größeren Anzahl Spektren von substituierten einkernigen Aromaten Gl. (e)

$$Ha/Hs = 2,94 \cdot E_{3030}/(E_{2920} + E_{2850}), \text{ Streuung} = \pm 0,046 \quad (e)$$

ermittelt. Die nach beiden Verfahren errechneten  $Ha/Hs$ -Werte stimmen für die gelösten Extrakte mit einer Streuung von  $\pm 8,5\%$  überein. Auf die nach der KBr-Preßtechnik IR-spektroskopisch vermessenen festen Extrakte konnte (e) nicht angewendet werden, weil die Extinktionskoeffizienten verschieden waren. Deshalb wurden die Ergebnisse der NMR-

[13] Über das Nichtgelingen beim Diphenylgermanium-dihydrid berichteten kürzlich F. Glockling u. K. A. Hooton, J. chem. Soc. (London) 1963, 1849.

[14] Dem Germanium Research Committee und Prof. Dr. G. J. M. van der Kerk, Utrecht, dankt der Vortragende für wertvolles Ausgangsmaterial.

[15] Ein tetrameres Germanium-diphenyl beschrieben zuerst C. A. Kraus u. C. L. Brown, J. Amer. chem. Soc. 52, 4031 (1930).

Spektren der gelösten Extrakte zur Eichung der IR-Spektren der Festextrakte benutzt. Es ergab sich die Gl. (f).

$$Ha/Hs = 4,1 \cdot E_{3030}/(E_{2920} + E_{2850}) - 0,06, \text{ Streuung} \pm 0,05 \quad (f)$$

Eine von Brown [16] für Steinkohlen angegebene Beziehung wurde überprüft und ergab bei Eichung mit den NMR-Ergebnissen

$$Ha/Hs = 2,1 \cdot (E_{3030}/E_{2920}) + 0,025, \text{ Streuung} \pm 0,09 \quad (g)$$

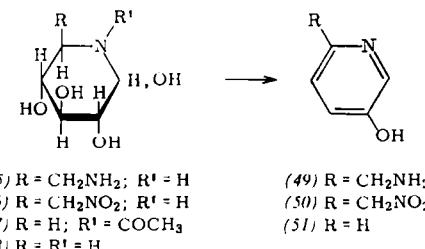
Browns Faktor betrug 2,0. Ferner wurde gezeigt, daß die mit zunehmenden Alter der Kohlen wachsende Aromatizität aus IR-Messungen nach (f) und (g) nachzuweisen ist; die NMR-Spektren ergaben ein gleiches Verhalten bei den Extraktten. An einigen IR-Deformationsschwingungsbanden wurde der Zusammenhang zwischen Intensität und Inkohlung gezeigt und erläutert.

#### Über Monocaccharide mit Stickstoff im Halbacetalring

H. Paulsen, Hamburg

Bei 5-Aminozuckern tritt bei der Ringbildung zum Halbacetal die Aminogruppe mit einer Hydroxylgruppe in Konkurrenz, wobei sich eine Piperidinose-Form, die Stickstoff im Halbacetalring enthält, oder eine Furanose-Form bilden kann. Eine Reihe von 5-Aminozuckern wurde synthetisiert und ihre Ringbildungstendenz untersucht. 5,6-Diacetamido-5,6-dideoxy-hexosen bevorzugen die Furanose-Form. 5,6-Diamino-5,6-dideoxy-hexosen bilden intermedial eine Piperidinose (45), die spontan 3 Mol Wasser zum 5-Aminomethyl-3-hydroxypyridin (49) abspaltet. Ebenso geht die aus 5-Amino-5,6-dideoxy-6-nitro-hexosen gebildete Piperidinose (46) spontan unter Wasserabspaltung in (50) über. Es wird angenommen, daß die dreifache Wasserabspaltungsreaktion primär über ein  $\Delta_1$ -Piperidein verläuft.

5-Acetamido-5-dIDEOXY-D-xylose bildet eine stabile kristallisierte Piperidinose (47) neben der entspr. Furanose. 5-Amino-5-dIDEOXY-D-xylose bildet bei der hydrolytischen Freisetzung intermedial die Piperidinose (48), die spontan in 3-Hydroxypyridin (51) übergeht. Aus den Versuchen lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:



5-Acylamido-Zucker können neben der Furanose-Form stabile Piperidinose-Formen bilden, wenn Konfiguration und Konformation und die Reaktivität der Acylamidogruppe diese Bildung begünstigen.

5-Aminozucker mit freier primärer Aminogruppe bilden intermedial Piperidinose-Formen, die in saurer Lösung spontan 3 Mol Wasser zu 3-Hydroxypyridin-Derivaten abspalten.

#### Wechselwirkung von Aromaten mit Ansoolvosäuren

H.-H. Perkampus und E. Baumgarten, Hannover

Die IR-Spektren der Komplexe von Benzol und  $C_6D_6$  mit  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$  und  $GaCl_3$  wurden bei tiefer Temperatur und im festen Zustand in einer temperierbaren Festkörperküvette [17] aufgenommen.

[16] J. K. Brown, J. chem. Soc. (London) 1955, 744.

[17] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Spectrochim. Acta 17, 1295 (1961).