

Im Gegensatz zu einer Arbeit von *Kautsky* und *Bartocha* [3] trat mit Grignard-Reagentien keine Reaktion ein.

Die Ausbeute an siliciumorganischen Verbindungen ist meist gering (entsprechend ca. 30–40 mg SiO₂/g Aerosil). Die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn die Oberfläche der SiO₂-Teilchen mit organischen Resten und Si–O[⊖]Li[⊕]-Gruppen bedeckt ist. Die abgelöste Menge Si entspricht ungefähr der Zahl der oberflächenständigen Si-Atome. Von Butyllithium wurde Aerosil am stärksten angegriffen, mit Methyllithium entstanden nur sehr geringe Mengen organischer Siliciumverbindungen. Nach gründlichem Auswaschen enthielt das Aerosil an seiner Oberfläche 40–100 mVal Phenyl- oder n-Butylgruppen pro 100 g SiO₂, je nach seiner spezifischen Oberfläche. Das phenylierte Aerosil ist hydrophob; im IR-Spektrum tritt eine Absorption bei 1435 cm^{−1} auf [4].

Eingegangen am 24. Mai 1965 [Z 989]

[1] Wir danken Prof. *W. Noll* und Dr. *Meise*, Farbenfabriken Bayer, für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren.

[2] Ein derartiger Einfluß wurde von *H. Gilman*, *H. N. Benedict* u. *H. Hartzfeld*, *J. org. Chemistry* 19, 419 (1954), bei der nucleophilen Spaltung von Hexaaryldisiloxanen ebenfalls beobachtet.

[3] *H. Kautsky* u. *B. Bartocha*, *Z. Naturforsch.* 10b, 422 (1955).

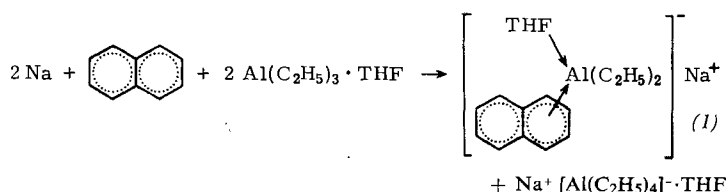
[4] *H. P. Boehm* u. *M. Schneider*, *Z. anorg. allg. Chem.* 301, 326 (1959).

Aluminium-Aromaten-Verbindungen

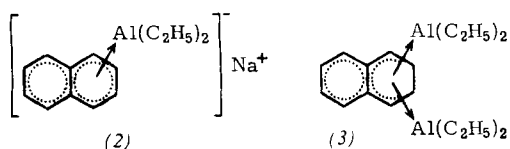
Von Dr. H. Lehmkuhl [1]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Läßt man Natrium mit Aluminiumtriäthyl bei 20–30°C in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Naphthalin reagieren (Natrium:Naphthalin:Aluminiumtriäthyl = 2:1:2), so bilden sich tief gelbbraune Lösungen, aus denen Diäthylaluminium-naphthalinnatrium (1) als Tetrahydrofuran-Addukt in Form hellgelber Kristalle ausfällt (Ausbeute etwa 75 %).



Gleichzeitig entsteht Natrium-tetraäthylaluminat, Aluminiummetall wird nicht ausgeschieden. Mit Li oder K erhält man entsprechende Verbindungen. Bei 60–80°C/10^{−3} Torr spaltet (1) THF ab und geht in die tiefer gelbe Verbindung (2) über.



Die Verbindungen (1) und (2) geben kein ESR-Signal. Bei der Alkoholyse von (1) und (2) entsteht Äthan in der berechneten Menge, 1,2-Dihydronaphthalin sowie wenig 1,4-Dihydronaphthalin. Bei der Oxydation mit trockenem O₂ entsteht aus dem Aromatenanteil nur Naphthalin.

Bei der Umsetzung von (2) mit Et₂AlCl erhält man Bis-(diäthylaluminium)-naphthalin (3), das sich bereits bei 20°C unter Abscheidung von Aluminium zersetzt.

In THF bildet sich das stabile Ditetrahydrofuran-Addukt von (3), eine tiefgelbe Flüssigkeit, bei deren Alkoholyse 1,2-Dihydronaphthalin neben wenig 1,4-Dihydronaphthalin entsteht. Die Oxydation mit O₂ liefert Naphthalin, was dafür

spricht, daß (3) und sein THF-Addukt Ionenpaar-Verbindungen zwischen dem Naphthalin-Dianion und zwei [AlEt₂]⁺- bzw. [THF→AlEt₂]⁺-Kationen sind und nicht Derivate des Dihydronaphthalins. Eine Dissoziation kann jedoch nur gering sein, denn die spezifische Leitfähigkeit einer 0,5 M Lösung des THF-Adduktes von (3) in THF beträgt 1,3·10^{−5} Ohm^{−1} cm^{−1} (20°C), dagegen die einer 0,5 M Lösung von (1): 1,1·10^{−3} Ohm^{−1} cm^{−1}.

Dem THF-Addukt von (3) entsprechende Verbindungen können auch durch Enthalogenierung von Et₂AlCl mit Lösungen von Aromat-Alkalimetall-Addukten (Anthracen-Natrium, Naphthalin-Lithium) in Äthern (THF, Dimethyläther) dargestellt werden.

Das aus Biphenyl-Natrium und Et₂AlCl←THF entstehende THF-Addukt des Bis-(diäthylaluminium)-biphenyls spaltet bereits bei 20°C/15 Torr Biphenyl ab. Intermediär entsteht ein Et₂Al←THF-Radikal, das sich durch Disproportionierung zu 2/3 Al + 4/3 Et₃Al←THF + 2/3 THF stabilisiert.

Eingegangen am 25. Mai 1965 [Z 992]

[1] Experimentell mitbearbeitet von *H. Nehl*.

Synthese von α- und β-2,4-Dinitrophenyl-O-glykosiden

Von Dipl.-Chem. *W. Hengstenberg* und Prof. Dr. *K. Wallenfels*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

2,4-Dinitrophenylglykoside sind bisher nur als acetylierte Verbindungen bekannt [1], da bei sauren oder basischen Entacetylierungen die sehr labile 2,4-Dinitrophenyl-O-glykosid-Bindung nicht stabil ist.

Wir haben freie 2,4-Dinitrophenylglykoside auf folgendem Wege dargestellt:

Äthylthioglykoside werden nach *Bentley* et al. [2] mit der hydrolytisch leicht absplittbaren Trimethylsilylgruppe ge-

schützt. Mit elementarem Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird der Äthylthiorest durch Halogen ersetzt [3]. Die sirupöse trimethylsilylierte Bromhexose wird nach *Koenigs* und *Knorr* [4] mit 2,4-Dinitrophenol und Silberoxyd in das Glykosid übergeführt. Die Trimethylsilylgruppen lassen sich dann mit einem Gemisch aus Methanol/Wasser/Eisessig (20:20:1 v/v) bei Zimmertemperatur absplalten. Das überschüssige 2,4-Dinitrophenol wird durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel entfernt. Mit Äthylacetat werden die 2,4-Dinitrophenylglykoside eluiert. Anomere 2,4-Dinitrophenylglykoside lassen sich dünn-schichtchromatographisch mit Benzol/Methanol (2:1 v/v)

2,4-Dinitrophenylglykosid	Fp (Zers.) [°C]	Ausb. [a] [%]	[α] _D ²²
α-D-Galaktosid	158	22	+322°, c = 0,66 [c]
β-D-Galaktosid	150–151		−105°, c = 1 [c]
β-D-Glucosid [b]	100–101	10	−92,8°, c = 1,06 [c]
α-D-Mannosid	149	28	+161°, c = 1 [c]
α-L-Arabinosid	167	32	−103°, c = 1,05 [d]
β-L-Arabinosid	158		+367°, c = 0,96 [d]

[a] Bezogen auf eingesetztes Äthylthioglykosid.

[b] Kristallisiert mit einem Mol Aceton.

[c] In Methanol.

[d] In Dimethylformamid.

oder säulenchromatographisch mit Äthylacetat auf Kieselgel trennen.

2,4-Dinitrophenyl- β -D-galaktosid und - α -L-arabinosid werden von β -Galaktosidase aus *E. coli* rasch gespalten. Auch 2,4-Dinitrophenyl- β -D-glucosid ist ein — wenn auch sehr

schlechtes — Substrat der kristallisierten β -Galaktosidase. 2,4-Dinitrophenyl- α -D-galaktosid ist nur Substrat der α -Galaktosidase aus Kaffeebohnen. Verdünntes Alkali hydrolysiert spontan alle in der Tabelle aufgeführten Verbindungen.

Eingegangen am 31. Mai 1965 [Z 993]

[1] H. G. Latham jr., I. R. E. L. May u. E. Mosettig, J. org. Chemistry 15, 884 (1950).

[2] C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita u. W. W. Wells, J. Amer. chem. Soc. 85, 2497 (1963).

[3] W. A. Bonner, J. Amer. chem. Soc. 70, 770, 3491 (1948); F. Weyand u. H. Ziemann, Liebigs Ann. Chem. 657, 179 (1962).

[4] W. Koenigs u. E. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 957 (1901).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

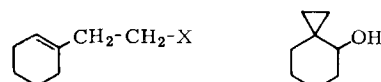
Cyclopropane und Cyclobutane durch Umlagerungen ungesättigter Verbindungen

M. Hanack, Tübingen

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 26. Februar 1965

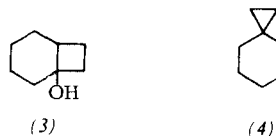
Während offenkettige Homoallyl-Verbindungen glatt zu Cyclopropylmethyl-Verbindungen isomerisieren, sind die Ausbeuten bei cyclischen Homoallyl-Verbindungen geringer. Die primär gebildeten Homoallyl-Kationen stabilisieren sich hier teilweise durch Hydridverschiebung. So isomerisiert Cyclohexen-4-yltosylat bei der Acetolyse nur zu 10% zu den stereoisomeren Bicyclo[3.1.0]hex-2-ylacetaten. Cyclopenten-4-yl-sulfonate geben bei der Hydrolyse nur 40% Cyclopenten-4-ol, aber 60% Cyclopenten-3-ol. Auch die nach einem S_N1 -Mechanismus verlaufende Umsetzung des 4-Brom-cyclopentens mit Ag_2O in Wasser führt nicht zu einer bicyclischen Verbindung. Die Reduktion des Cyclopenten-4-yl-sulfonats mit $LiAlH_4$ lieferte dagegen 4% Bicyclopentan, neben anderen Kohlenwasserstoffen.

Die 2-(Cyclohexen-1-yl)-äthyl-sulfonate (1a) lagern unter Hydrolysebedingungen, das 2-(Cyclohexen-1-yl)-äthylamin (1b) bei der Desaminierung mit salpetriger Säure, sowohl in das Spiro[2.5]octan-4-ol (2) als auch in das Bicyclo[4.2.0]octan-1-ol (3) um, beide Alkohole können so in hoher Ausbeute gewonnen werden. 2-(Cyclopenten-1-yl)-äthylamin und

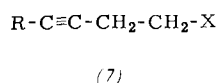
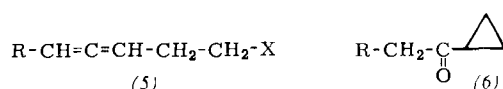


(1a): X = O-SO₂-R

(1b): X = NH₂



Cyclopenten-1-yl-toluolsulfonat geben dagegen bei der Desaminierung bzw. Hydrolyse überwiegend Bicyclo[3.2.0]heptan-1-ol. Derivate des Bicyclo[4.2.0]octan-1-ols (3) zeigen ein ungewöhnliches Verhalten: so liefert das p-Nitrobenzoat sowohl bei der Pyrolyse wie bei der Eliminierung mit starken Basen überwiegend Spiro[2.5]oct-4-en (4).



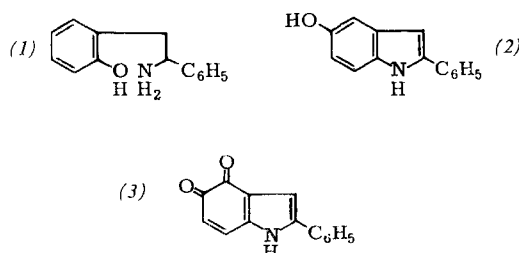
Allene wie (5) (X = O-SO₂-R; -NH₂) lagern bei Solvolysereaktionen ebenfalls leicht und in guten Ausbeuten zu Cyclopropanverbindungen um. Die einer Homoallylumlagerung vergleichbare Reaktion führt zu Alkyl-cyclopropylketonen (6). In stark ionisierenden Lösungsmitteln lassen sich auch Acetylene wie (7) cyclisieren, wobei u. a. Cyclobutanone (8) entstehen. [VB 919]

Neue Umsetzungen in der Chinon- und Heterocyclen-Reihe

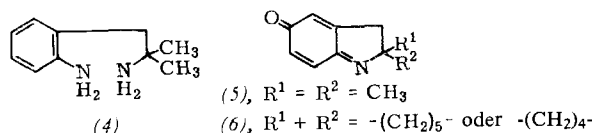
H.-J. Teuber, Frankfurt/Main

GDCh-Ortsverband Leverkusen, am 8. April 1965

o-Hydroxyphenyläthylaminoderivate ergeben bei der Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat 5-Hydroxyindole, aus denen durch weitere Oxydation o-Chinone entstehen. Beispielsweise geht (1) über die isolierbare Zwischenstufe (2) zu 80% (Gesamtausbeute) in das rotviolette 2-Phenylindol-4,5-chinon (3) über [1].



Ist C-2 des zu bildenden Indolkerns wie in (4) disubstituiert, so erhält man gelbe, cyclische Chinonimine (5), (6).



2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (7) [2] liefert ebenfalls ein gelbes p-Chinonimin (8), an dessen Stelle bei blockierter p-Stellung ein rotes o-Chinonimin, z. B. (9), erscheint.

