

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 SiO<sub>2</sub>/g Aerosil). Die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn die Oberfläche der SiO<sub>2</sub>-Teilchen mit organischen Resten und Si—O<sup>⊖</sup>Li<sup>⊕</sup>-Gruppen bedeckt ist. Die abgelöste Menge Si entspricht ungefähr der Zahl der oberflächenständigen Si-Atome. Von Butyllithium wurde Aerosil am stärksten angegriffen, mit Methylolithium 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 SiO<sub>2</sub>, je nach seiner spezifischen Oberfläche. Das phenylierte Aerosil ist hydrophob; im IR-Spektrum tritt eine Absorption bei 1435 cm<sup>−1</sup> 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 nucleophilischen Spaltung von Hexaaryldisiloxanen ebenfalls beobachtet.

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

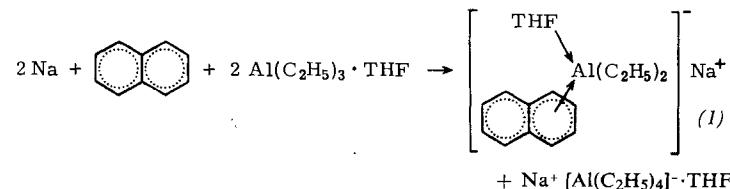
[4] *H. P. Boehm* u. *M. Schneider*, Z. anorg. allg. Chem. 301, 326 (1959).

## Aluminium-Aromaten-Verbindungen

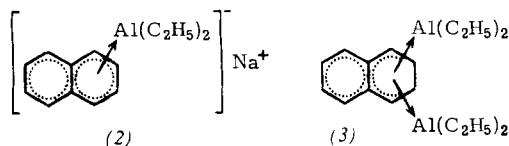
Von Dr. H. Lehmkühl [1]

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<sup>−3</sup> 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 O<sub>2</sub> entsteht aus dem Aromatenanteil nur Naphthalin.

Bei der Umsetzung von (2) mit Et<sub>2</sub>AlCl 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 O<sub>2</sub> liefert Naphthalin, was dafür

spricht, daß (3) und sein THF-Addukt Ionenpaar-Verbindungen zwischen dem Naphthalin-Dianion und zwei [AlEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-bzw. [THF → AlEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-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<sup>−5</sup> Ohm<sup>−1</sup> cm<sup>−1</sup> (20 °C), dagegen die einer 0,5 M Lösung von (1): 1,1 · 10<sup>−3</sup> Ohm<sup>−1</sup> cm<sup>−1</sup>.

Dem THF-Addukt von (3) entsprechende Verbindungen können auch durch Enthalogenierung von Et<sub>2</sub>AlCl mit Lösungen von Aromat-Alkalimetall-Addukten (Anthracen-Natrium, Naphthalin-Lithium) in Äthern (THF, Dimethyläther) dargestellt werden.

Das aus Biphenyl-Natrium und Et<sub>2</sub>AlCl ← THF entstehende THF-Addukt des Bis-(diäthylaluminium)-biphenyls spaltet bereits bei 20 °C/15 Torr Biphenyl ab. Intermediär entsteht ein Et<sub>2</sub>Al ← THF-Radikal, das sich durch Disproportionierung zu 2/3 Al + 4/3 Et<sub>3</sub>Al ← 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 abspaltbaren 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 Metanol/Wasser/Eisessig (20:20:1 v/v) bei Zimmertemperatur abspalten. 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] <sub>D</sub> <sup>22</sup>
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- $\beta$ -D-galaktosid und - $\alpha$ -L-arabinosid werden von  $\beta$ -Galaktosidase aus *E. coli* rasch gespalten. Auch 2,4-Dinitrophenyl- $\beta$ -D-glucosid ist ein – wenn auch sehr

[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).

schlechtes – Substrat der kristallisierten  $\beta$ -Galaktosidase. 2,4-Dinitrophenyl- $\alpha$ -D-galaktosid ist nur Substrat der  $\alpha$ -Galaktosidase aus Kaffeebohnen. Verdünntes Alkali hydrolysiert spontan alle in der Tabelle aufgeführten Verbindungen.

Eingegangen am 31. Mai 1965 [Z 993]

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

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

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

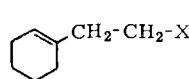
### Cyclopropane und Cyclobutane durch Umlagerungen ungesättigter Verbindungen

M. Hanack, Tübingen

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

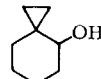
Während offenkettige Homoallyl-Verbindungen glatt zu Cyclopropylmethyl-Verbindungen isomerisieren, sind die Ausbeuten bei cyclischen Homoallyl-Verbindungen geringer. Die primär gebildeten Homoallyl-Kationen stabilisieren sich hier teilweise durch Hydridverschiebung. So isomerisiert Cyclohexen-4-yltosylat bei der Acetolyse nur zu 10% zu den stereoisomeren Bicyclo[3.1.0]hex-2-ylacetaten. Cyclopenten-4-ylsulfonate geben bei der Hydrolyse nur 40% Cyclopenten-4-ol, aber 60% Cyclopenten-3-ol. Auch die nach einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus verlaufende Umsetzung des 4-Brom-cyclopentens mit Ag<sub>2</sub>O in Wasser führt nicht zu einer bicyclischen Verbindung. Die Reduktion des Cyclopenten-4-yl-sulfonats mit LiAlH<sub>4</sub> lieferte dagegen 4% Bicyclopantan, 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-SO<sub>2</sub>-R

(1b): X = NH<sub>2</sub>



(2)

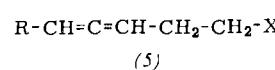


(3)

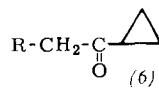


(4)

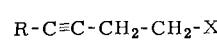
Cyclopenten-1-yl-toluolsulfonat geben dagegen bei der Desaminierung bzw. Hydrolyse überwiegend Bicyclo[3.2.0]heptan-1-ol. Derivate des Bicyclo[4.2.0]octan-1-ols (3) zeigen ein ungewöhnliches Verhalten: so liefert das p-Nitrobenzoat sowohl bei der Pyrolyse wie bei der Eliminierung mit starken Basen überwiegend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



(5)



(6)



(7)



(8)

Allene wie (5) (X = O-SO<sub>2</sub>-R; -NH<sub>2</sub>) 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.

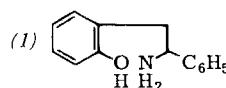
[VB 919]

### Neue Umsetzungen in der Chinon- und Heterocyclen-Reihe

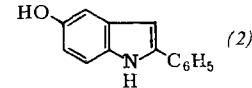
H.-J. Teuber, Frankfurt/Main

GDCh-Ortsverband Leverkusen, am 8. April 1965

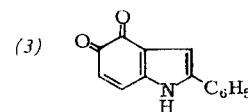
o-Hydroxyphenyläthylaminderivate ergeben bei der Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat 5-Hydroxyindole, aus denen durch weitere Oxydation o-Chinone entstehen. Beispielsweise geht (1) über die isolierbare Zwischenstufe (2) zu 80% (Gesamtausbeute) in das rotviolette 2-Phenylindol-4,5-chinon (3) über [1].



(1)

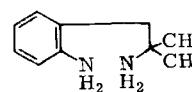


(2)

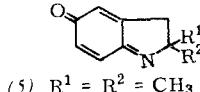


(3)

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



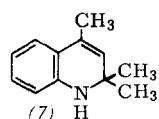
(4)



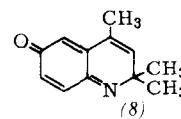
(5), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

(6), R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-

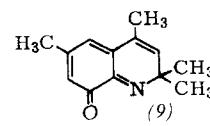
2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (7) [2] liefert ebenfalls ein gelbes p-Chinonimin (8), an dessen Stelle bei blockierter p-Stellung ein rotes o-Chinonimin, z. B. (9), erscheint.



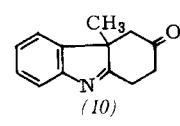
(7)



(8)



(9)



(10)