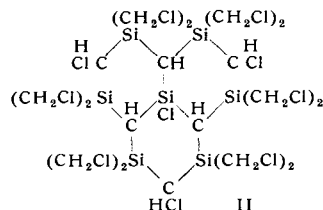


stitutionsreaktion nicht mehr zugänglich sein kann. Ähnlich ist es beim $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$. Die SiH-Bindung in I ist jedoch einer Substitution über eine Radikalreaktion (Photochlorierung) zugänglich. Die in CCl_4 gelösten Verbindungen $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ und $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ wurden bei Eis-Kühlung und UV-Bestrahlung, mehrere Stunden mit Chlor behandelt. Aus $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ entstand $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$. Das Gerüst des Ausgangsstoffes ist erhalten geblieben. Über die Verteilung der 16 Cl-Atome ergibt der Versuch folgendes:

1. Die SiH-Bindung ist bei der Chlorierung vollständig umgesetzt worden. Für das in saurer alkoholischer Lösung hydrolytisch abspaltbare Chlor ergibt die Analyse beim chlorierten $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ Werte, die einer SiH-Bindung entsprechen, wie nach Formel I zu erwarten ist.

2. Die übrigen 15 Cl-Atome sind am C gebunden. In Frage kommen 12 CH_3 , 3 CH_2 und 3 CH-Gruppen. Aus sterischen Gründen ist in I in jeder CH_3 - und CH_2 -Gruppe ein H-Atom durch Chlor ersetzt.

Eine Erhöhung der Chlorierungsdauer auf 9 Stunden ergibt keine weitere Chlor-Aufnahme. Dieser Befund hat sterische Gründe. Formel II gibt die Strukturformel des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$. Die Ergebnisse der Chlorierung stützen die Strukturformel des Ausgangsstoffes. $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$ und das chlorierte $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ sind hellgelbe,



im Vakuum unter 100 °C sublimierbare Substanzen, die in ihrer gelben Farbe mit dem Ausgangsprodukt übereinstimmen. Das ist von Interesse, weil die am Si chlorierte Verbindung $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{Cl}_{13}\text{H}_{13}$ mit ähnlichem Grundgerüst³⁾ tiefrot ist.

Eingegangen am 15. September 1958 [Z 690]

¹⁾ G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem. 286, 149 [1956]; G. Fritz, diese Ztschr. 70, 402 [1958]; G. Fritz u. B. Raabe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. — ²⁾ Stock u. Somieski, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 146 [1916]; Fr. P. Price, J. Amer. chem. Soc. 69, 2600 [1947]. — ³⁾ G. Fritz u. G. Teichmann, diese Ztschr., vorstehende Mitteil.

Papierchromatographischer Nachweis von Glucose, Fructose und Mannose nebeneinander

Von Prof. Dr. E. PFEIL, A. BAIER
unter Mitarbeit von O. BALZER

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Bei Versuchen, diese drei Zucker nebeneinander zu bestimmen, haben wir durch das Gemisch Essigester:Pyridin:Wasser (7:2:1) in Verbindung mit dem trennscharfen Papier Binzer 202¹⁾ zunächst lediglich eine ausreichende Trennung von Glucose (R_f 0,26) und Mannose (R_f 0,36) erreicht. Fructose läuft dabei wie Mannose. Ein geringer Zusatz von Diphenylborsäure-Aminoäthanol (Flavognost-Heyl) aber hebt die R_f -Werte der Fructose an und läßt die der Aldosen praktisch unbeeinflusst (Tabelle 1).

mg Flavognost- 100 ml	—	100	400	700	1000	1300
R_f -Wert	0,37	0,40	0,48	0,56	0,57	0,57

Tabelle 1. Einfluß von Flavognost auf den R_f -Wert der Fructose. Fließmittel Essigester: Pyridin: Wasser (7:3:2)

Genauere Untersuchungen, auch an Rhamnose, sprechen dafür, daß das Flavognost ähnlich wie seine Muttersubstanz, die Borsäure, mit primären Hydroxyl-Gruppen reagiert, und hierbei die α -Stellung zu einer Carbonyl-Gruppe bevorzugt. Da der entstehende Diphenylborsäureester durch die beiden Phenyl-Reste löslicher in der organischen Phase geworden ist, steigt sein R_f -Wert. Ungeklärt bleibt noch, warum der R_f -Wert der Ketosen kontinuierlich angehoben wird, ohne daß „Schwänze“ auftreten.

Bei der Trennung der Hexosen kann man mit wenig Papier auskommen: Rechteckige Streifen von Filtrierpapier Binzer 202, etwa 21×8 cm, werden wie üblich verwendet, doch läßt man das Fließmittel an dem aus der Kammer herausragenden Teil des Papiers verdunsten (Docht-methode). Nach 14 bis 16 h bricht man den Versuch ab und entwickelt wie üblich²⁾. Die Laufhöhe der Flecken entspricht einer Steighöhe der Lösungsmittelfront von 50 bis 60 cm. Es ist zweckmäßig, den R_f -Wert der Glucose = 1 zu setzen und alle anderen darauf zu beziehen = R_g -Werte.

Glucose	Laevulose	Sorbose	Mannose	Galactose	Ribose	Arabinose	Xylose	Rhamnose
R_g 1	1,47	1,52	1,19	0,76	3,20	1,87	2,13	3,41
R_f 0,26	0,36	0,33	0,36	0,18	0,64	0,38	0,50	0,72

Tabelle 2. R_g -Werte auf Papier Binzer 207. Fließmittel Essigester: Pyridin:Wasser (7:3:2) + 140 mg Flavognost/100 ml

Eingegangen am 24. September 1958 [Z 681]

¹⁾ Wir danken der Fa. J. C. Binzer, Hatzfeld/Eder, für die benötigten Papiere und der Fa. Heyl u. Co., Hildesheim, für die Überlassung von Flavognost. — ²⁾ Vgl. z. B. Nature [London] 164, 443 [1949].

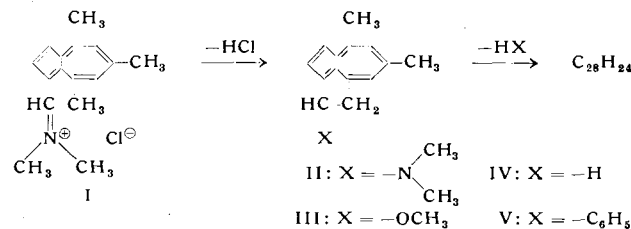
Synthese eines Heptalens

Von Doz. Dr. K. HAFNER

und cand. chem. JOACHIM SCHNEIDER

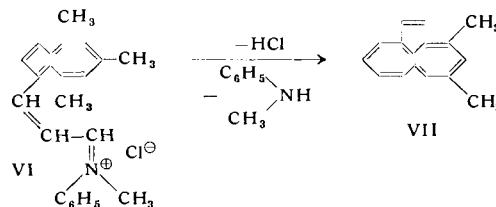
Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Durch Umsetzung des Azulen-Immoniumsalses I¹⁾ mit Alkali-alkoholat erhielten wir das 1.8-Cyclopenteno-azulen-Derivat II (blaues Öl) in 65 % Ausbeute. II läßt sich leicht in III (rotviolette



Kristalle, Fp 40 °C), IV (blauviolette Nadeln, Fp 64 °C) und V (blauviolette Kristalle, Fp 114 °C) umwandeln. Versuche zur Überführung von II, III oder IV in den völlig konjugierten tricyclischen Kohlenwasserstoff, ein Pentalen-Azulen-Derivat, führten bisher stets zu dessen Dimerem.

Im Gegensatz dazu liefert das ebenfalls gut zugängliche vinyloge Immoniumsals VI²⁾ in Gegenwart von Alkali-alkoholat in einer Ausbeute von 53 % unmittelbar VII, das 2.4-Dimethyl-1.10-cyclopenteno-heptalen: dunkelrote quadratische Platten, stabil, Fp 85 °C, löslich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe. Sein Spektrum im sichtbaren Gebiet ist dem des Azulens



ähnlich, doch sind die Absorptionsmaxima sehr stark ins langwelligere Gebiet verschoben (λ_{max} 1073, 1027, 897, 793, 746 m μ). VII bildet ein Trinitro-benzolat vom Fp 207–208 °C, ist in 50proz. Schwefelsäure mit roter Farbe leicht löslich und kann aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder zurückgewonnen werden. Es läßt sich nach Vilsmeier formylieren sowie nach Friedel-Crafts acetylieren. Diese Eigenschaften sowie einige weitere Beobachtungen sprechen für einen aromatischen Charakter des neuen Heptalen-Derivates.

Näheres über den Verlauf der Synthese und die Darstellung weiterer carbo- und heterocyclischer Verbindungen, die durch das neue Ringschlußverfahren zugänglich sind, berichten wir demnächst.

Eingegangen am 21. Oktober 1958 [Z 682]

¹⁾ K. Hafner, diese Ztschr. 70, 422 [1958]; vgl. auch diese Ztschr. 69, 533 [1957]. — ²⁾ J. Schneider, Diplomarbeit, Marburg 1958.

Neue Darstellungsmethode für Isonitrile

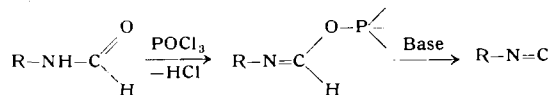
Von Dr. I. UGI und R. MEYER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Phosphoroxychlorid entzieht N-monosubstituierten Formamiden in Gegenwart von Basen ein Mol Wasser unter Bildung von Isonitrilen. Als Basen bewähren sich Pyridin (Py) und Kalium-tert.-butylat (Kb). In unpolaren Lösungsmitteln werden höhere Ausbeuten erreicht als in polaren. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über eine O-Acylierung mit anschließender nucleophiler α -Elimination.

Auf diesem Wege lassen sich nun Isonitrile auch in größeren Mengen bequem und mit guter Ausbeute darstellen. Dadurch wird die Untersuchung dieser sehr reaktionsfähigen Körperklasse künftig stark erleichtert¹⁾.

Folgende Isonitrile wurden so dargestellt:



n-Butyl-isonitril²⁾ (56 % d.Th., Py); t-Butyl-isonitril³⁾ (95 % d.Th., Py); Cyclohexyl-isonitril⁴⁾ (87 % d.Th., Py); Benzyl-isonitril^{2, 5)} (56 % d.Th., Py; 54 % d.Th., Kb); Phenyl-isonitril^{2, 6)} (7 % d.Th., Py; 55 % d.Th., Kb); o-Tolyl-isonitril⁶⁾ (54 % d.Th., Py; 72 % d.Th., Kb); p-Methoxy-phenyl-isonitril⁷⁾ (28 % d.Th., Py; 63 % d.Th., Kb); 2,4,6-Trimethyl-phenyl-isonitril (77 % d.Th., Kb).

Andere Wasserabspaltungsmittel wie Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortribromid, Thionylchlorid und Benzolsulfochlorid sind weniger geeignet.

Eingegangen am 22. Oktober 1958 [Z 683]

¹⁾ Demnächst erscheint an anderer Stelle ein ausführlicher Bericht über Versuche mit Isonitrilen. — ²⁾ L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 77, 238 [1947]. — ³⁾ J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 309, 154 [1899]. — ⁴⁾ D. Ross, Dissert., München 1957. — ⁵⁾ W. Schneidewind, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1323 [1888]. — ⁶⁾ J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 270, 274, 309 [1892]. — ⁷⁾ H. Lindemann u. L. Wiegand, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1650 [1930].

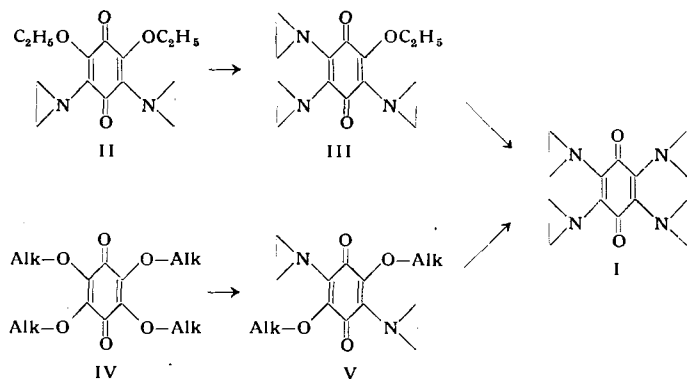
Weitere Untersuchungen an Äthylenimino-chinonen*)

Von Dr. W. GAUSS und Dr. S. PETERSEN^{1, 2)}

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Die als Cytostatika klinisch verwendeten Äthylenimino-chinone Bayer E 39[®] (2,5-Di-n-propoxy-3,6-bis-äthylenimino-benzochinon-(1,4)) und Bayer E 39 soluble[®] (2,5-Di-(methoxy-äthoxy)-3,6-bis-äthylenimino-benzochinon-(1,4)) enthalten zwei Äthylenimin-Reste. Wir erwarteten von Benzochinonen mit mehreren solcher Gruppen eine noch höhere cytostatische Wirkung. Das bereits vor 1½ Jahren hergestellte³⁾ Tris-äthylenimino-p-benzochinon⁴⁾ erfüllte durchaus unsere Hoffnungen (G. Domagk⁵⁾). K. Wallenfels und W. Draber⁶⁾ fanden nun in dem aus Fluoranil hergestellten Tetra-äthylenimino-p-benzochinon (I) eine Verbindung, die nach H. Holzer und Mitarbeitern⁷⁾ ebenfalls stärker als E 39 und E 39 soluble cytostatisch wirksam sein soll.

Auch wir bemühten uns schon länger um die Herstellung von I und ließen hierzu auf 2,6-Di-äthoxy-3,5-bis-äthylenimino-benzochinon-(1,4)⁸⁾ (II) Äthylenimin einwirken. Der Austausch von Alkoxy-Gruppen gegen Äthylenimin-Reste^{1, 2)} vollzog sich unter Bildung des 2-Äthoxy-3,5,6-tris-äthylenimino-benzochinons-(1,4) (III) aber nur einmal⁴⁾. Weitere Untersuchungen zeigten, daß in demselben Ansatz bei sehr langer Versuchsdauer auch die letzte in III noch verbliebene Äthoxy-Gruppe gegen Äthylenimin ausgetauscht wird und I als Endprodukt entsteht. Die besten Ausbeuten an I erzielt man durch Kochen von II oder III mit einem großen Basenüberschuß in einem Lösungsmittel, z. B. Methanol.



Dieses Resultat regte an, auch unsere dem II isomeren E 39-Typen (V) für die Herstellung von I heranzuziehen. Zwar hatten wir früher vermutet²⁾, daß sich Verbindungen wie V gegenüber Äthylenimin indifferent verhalten würden, doch gehen auch diese unter verschärften Bedingungen glatt in I über (s. u.). Da sich andererseits Tetra-alkoxy-p-benzochinone (IV), beispielsweise

Tetra-methoxy-p-benzochinon, bei der Einwirkung von Äthylenimin leicht in V umwandeln²⁾, sind auch erstere zur Synthese von I verwendbar.

Zusammenfassend: Bei intensiver Einwirkung von Äthylenimin auf Tetra-alkoxy-p-benzochinone sowie auf solche Verbindungen, in denen bereits eine bis drei Alkoxy-Gruppen durch Äthylenimin-Reste ersetzt sind, entsteht schließlich das Tetra-äthylenimino-p-benzochinon (I).

I aus E 39: Man kocht 30,6 g (0,1 Mol) E 39 in 300 cm³ Methanol mit 208 cm³ (4 Mol) Äthylenimin 8 h unter Rühren rückfließend, saugt das schon in der Siedehitze ausgeschiedene I kalt ab, wäscht mit Methanol und erhält 20,4 g = 75 % d.Th. rohes I vom Zers.-P. 250 bis 251 °C (Verpuffen) nach Einstecken bei 230 °C. Durch Umkristallisieren aus 1 l Dimethylformamid gewinnt man 17,5 g I als tiefblauviolette, unter dem Mikroskop olivgrüne, quadratische Blättchen vom Zers.-P. 247 bis 248 °C (Verpuffen) nach Einstecken bei 230 °C. Analyse einer 2 h im Hochvakuum bei 50 °C getrockneten Probe:

C₁₄H₁₆N₄O₂ (272,30); (Ber.: C = 61,75, H = 5,92, N = 20,58; Gef.: C = 61,85, H = 6,10, N = 20,42).

Die Zersetzungspunkte aus II, III, IV oder V gewonnener Präparate I sind von der Art des Erhitzens abhängig. Den von Wallenfels und Draber angegebenen Fp 203 bis 205 °C haben wir auch bei Rohprodukten nie beobachtet, ebenso konnten wir die gute Löslichkeit in Wasser (3 g/l) nicht bestätigen. Wir vermuten, daß wir besonders saubere Präparate in der Hand haben, da bei unserem Verfahren keine Mineralsäure abgespalten wird.

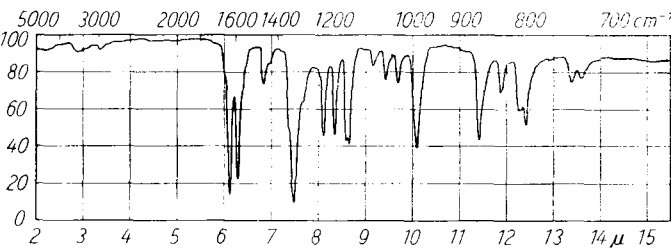
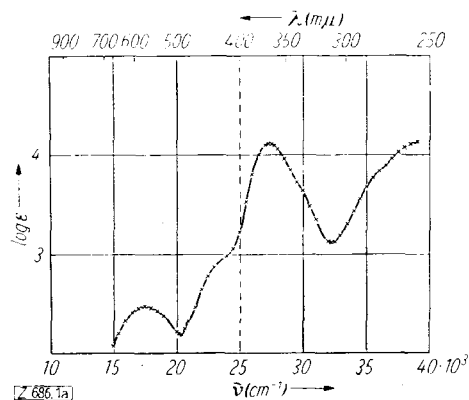
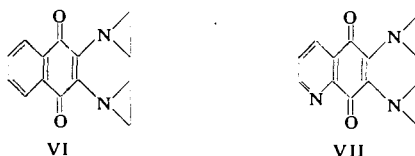


Abb. 1. oben: UV-Spektrum von I in Glykolmonomethyl-ätheracetat; unten: IR-Spektrum von I im KBr-Pressling

Das bisher unbekannte Tetraäthylenimino-hydrochinon gewinnt man leicht aus I durch Reduktion mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol. Die farblose, schwer lösliche Verbindung erhält man bisweilen auch in noch nicht völlig geklärter Weise aus 2,5-Di-äthoxy-3,6-bis-äthylenimino-benzochinon-(1,4) (Typ V) beim Kochen mit Äthylenimin in Methanol. Das Hydrochinon zeigt wie zu erwarten eine gewisse Neigung zur Rückverwandlung in das Chinon I.

Der beim Übergang von IV in I beobachtete Austausch von jeweils zwei benachbarten Alkoxy-Gruppen gelingt auch bei anderen Chinon-Systemen. Aus 2,3-Dimethoxy-naphthochinon-(1,4) und 6,7-Dimethoxy-chinolin-chinon-(5,8) konnten wir VI (rotbraune Nadeln, Fp 158 bis 160 °C) und VII (rotbraune Nadeln, Zers.-P. 200 bis 201 °C) darstellen.



Eingegangen am 23. Oktober 1958 [Z 686]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ S. Petersen, W. Gauß u. E. Urbach, diese Ztschr. 67, 217 [1955]. — ²⁾ W. Gauß u. S. Petersen, diese Ztschr. 69, 252 [1957]. — ³⁾ DBP.-Anm. F 22572 IVb/12p, Erf. W. Gauß u. G. Domagk. — ⁴⁾ W. Gauß, Chem. Ber., 91, 2216 [1958]. — ⁵⁾ Krebsarzt 13, 1 [1958]. — ⁶⁾ Diese Ztschr. 70, 313 [1958]. — ⁷⁾ Ebenda 70, 439 [1958]. — ⁸⁾ A. Marxer Helv. chim. Acta 40, 502 [1957].