

SrSi (2,52 Å) und BaSi (2,52 Å) oder in den Schichten von CaSi₂ (2,48 Å). Man muß daher eine homöopolare Bindung annehmen. Die kürzesten Abstände Ba–Si betragen 3,39 Å, die Ba–Ba-Abstände 4,38 Å und 4,44 Å. Der kürzeste Si–Si-Abstand zweier Tetraeder ist mit 4,03 Å wesentlich größer als die Abstände im Tetraeder.

Würde man das BaSi₂ als weitgehend ionogen mit Ba²⁺- und Si⁴⁻-Ionen auffassen, dann wäre plausibel, daß das mit Phosphor isoelektronische Si⁴⁻ wie dieser Tetraeder bildet. An der Luft ist BaSi₂ im Vergleich zu Ba₂Si und BaSi verhältnismäßig beständig. Von Säuren wird es rasch zersetzt; dabei entstehen aber keine selbstentzündlichen Silane.

Kristallographische Daten für BaSi₂:

Orthorhombisch – $a = 8,92 \text{ Å}$, $b = 6,80 \text{ Å}$, $c = 11,58 \text{ Å}$
 $d_{\text{exp.}} = 3,54 \text{ g·cm}^{-3}$, $d_x = 3,68 \text{ g·cm}^{-3}$; Raumgruppe D_{2h}^{16} .Pnma;

4 Ba in 4c mit $x = 0,014$, $y = 0,250$, $z = 0,694$

4 Ba in 4c mit $x = 0,839$, $y = 0,250$, $z = 0,095$

4 Si in 4c mit $x = 0,424$, $y = 0,250$, $z = 0,091$

4 Si in 4c mit $x = 0,205$, $y = 0,250$, $z = 0,969$

8 Si in 8d mit $x = 0,190$, $y = 0,078$, $z = 0,147$

Eingegangen am 8. April 1963 [Z 483]

- [1] L. Wöhler u. W. Schuff, Z. anorg. allg. Chem. 209, 33 (1932).
- [2] G. Rocktäschel u. A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 316, 231 (1962).
- [3] G. Rocktäschel, Dissertation, TH Darmstadt 1962.
- [4] E. Hellner, Z. anorg. allg. Chem. 261, 226 (1950).
- [5] J. Böhm u. O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. 160, 152 (1927).

Synthese von D-Glucosamin-3-phosphat

Von Prof. Dr. O. Westphal und Dr. R. Stadler [1]

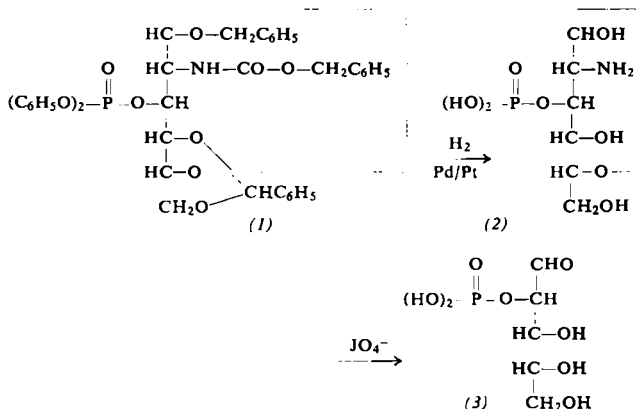
Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br. und Max-Planck-Institut für Immunbiologie, Freiburg-Zähringen

In der Lipoid-Komponente (Lipoid A) [2] der Lipopolysaccharide gram-negativer Bakterien (Endotoxin-Komplexe) wurde D-Glucosamin-4-phosphat als Baustein identifiziert [3]. Von den Phosphaten des D-Glucosamins war bislang nur das 6-Phosphat bekannt und synthetisiert worden [4]. Wir haben daher Untersuchungen über die Synthese weiterer Glucosamin-phosphate begonnen und zunächst das 3-Phosphat (2) hergestellt.

Benzyl-N-carbobenzoxo-glucosaminid [5] wurde mit Benzaldehyd/ZnCl₂ in Benzyl-N-carbobenzoxo-4.6-benzyliden-glucosaminid übergeführt und dieses mit Diphenylphosphorsäureester-chlorid in Pyridin mit ca. 80 % Ausbeute zu Benzyl-N-carbobenzoxo-3-diphenylphosphoryl-4.6-benzyliden-glucosaminid (1) umgesetzt. Chromatographie an Silicagel mit 2-proz. Methanol in Benzol ergab zwei kristalline Fraktionen: $[\alpha]_D^{20} = +37,5^\circ$ (Fp = 98 °C) und $[\alpha]_D^{20} = -39,0^\circ$ (Fp = 125 °C) (vornehmlich α - und β -Form).

Ohne Anwendung stärkerer Säure, welche die Phosphorester-Gruppe von C-3 nach C-6 verschiebt, läßt sich (1) lediglich hydrogenolytisch in (2) verwandeln. (1) wurde zunächst in Äthanol bei Zimmertemperatur mit Pd-Mohr hydriert. Dann wurde Wasser bis zu 33 % (Vol.) hinzugefügt und bei 50 °C, schließlich nach Zusatz von Eisessig bis zu einer Konzentration von 40 % bei 60 °C noch 1/2 Std. hydriert. Der Rückstand (roher Glucosamin-3-phosphat-diphenylester) wurde in abs. Äthanol mit Pt-Mohr bei Raumtemperatur hydriert. Glucosamin-3-phosphat (2) konnte durch Chromatographie an Cellulosepulver (Äthanol/Wasser 1:1) gereinigt werden. Wir erhielten (2) in einer Ausbeute von 25–30 %, bez. auf (1). Es wurde in sehr wenig Wasser aufgenommen und die Lösung mit Aceton versetzt. In der Kälte kristallisierte (2) in Nadeln vom Fp ca. 180 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +70 \pm 5^\circ$ ($c = 0,03$ in H₂O), keine Mutarotation.

Durch Acetylierung in Pyridin/Acetanhydrid erhielten wir in guter Ausbeute das schön kristallisierende Tetraacetat vom Fp 148–150 ° (aus Äthanol/Äther).



(2) erwies sich bei der Hochspannungs-Elektrophorese auf Papier zwischen pH = 3 und 8 als einheitlich und von Glucosamin-6-phosphat verschieden. Beim Abbau von (2) mit Perjodat [6] entstand D-Arabinose-2-phosphat (3), das sich papierchromatographisch (Äthanol/Wasser/Essigsäure 80:15:5) und in der Hochspannungs-Elektrophorese wie das Abbauprodukt aus D-Glucose-3-phosphat [7] verhielt und von D-Arabinose-3-phosphat (erhalten durch Perjodatabbau von D-Glucose-4-phosphat [7]) sowie von Arabinose-5-phosphat verschieden ist [3]. Im Elson-Morgan-Test gibt (2) eine wesentlich geringere Farbreaktion als freies Glucosamin (nur ca. 30 %; der Farbwert nimmt bei der Hydrolyse zu).

Lambert und Zilliken [8] haben, unabhängig von uns, (2) auf ähnlichem Weg synthetisiert.

Eingegangen am 24. April 1963 [Z 488]

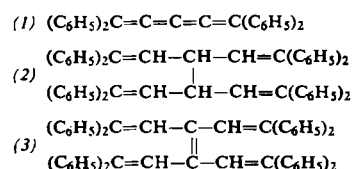
- [1] Auszug aus der Dissertation von R. Stadler, Universität Freiburg, 1962.
- [2] Siehe z. B. O. Westphal, Ann. Inst. Pasteur 98, 789 (1960).
- [3] A. Nowotny, A. Closs, O. Lüderitz u. O. Westphal, unveröffentlicht; siehe A. Closs, Dissertation, Universität Freiburg, 1960.
- [4] F. Maley u. H. A. Lardy, J. Amer. chem. Soc. 78, 1393 (1956).
- [5] K. Heyns u. H. Paulsen, Chem. Ber. 88, 188 (1955).
- [6] R. Jeanloz u. E. Forchielli, Helv. chim. Acta 33, 1690 (1950).
- [7] P. Szabo u. L. Szabo, J. chem. Soc. (London) 1960, 3765.
- [8] R. Lambert u. F. Zilliken, Chem. Ber. (1963), im Druck.

Die Konstitution des sog. Tetraphenylpentatetraens [1]

Von Prof. Dr. Richard Kuhn und Bernhard Schulz

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

Auf verschiedenen Wegen ist ein gelber Kohlenwasserstoff erhalten worden, dem die Struktur (1) zugeschrieben wurde [2, 3]. Wir fanden, daß der Kohlenwasserstoff auch aus (2) [4] mit Bromsuccinimid oder mit Dibrom-dimethyl-hydantoin und anschließender Behandlung mit Pyridin entsteht (Ausbeute ca. 15 %). Danach hat, in Übereinstimmung mit NMR-Spektrum, Molekulargewichtsbestimmungen und weiteren Ergebnissen, das sog. Pentatetraen die Konstitution (3) des Tetra-(β , β -diphenylvinyl)-äthylens:



Bei allen bisherigen Versuchen zur Darstellung von Penta-tetraenen ist entweder Ringschluß zu Inden-Derivaten [1] oder Dimerisierung (hier unter partieller Hydrierung) eingetreten.

Eingegangen am 29. April 1963 [Z 492]

[1] XV. Mitteilung über Kumulene; XIV. Mitteilung: R. Kuhn u. B. Schulz, Angew. Chem. 74, 292 (1962).

[2] F. Bohlmann u. K. Kieslich, Abh. braunschweig. wiss. Ges. 1957, IX, 147.

[3] G. Marin, Thèse Ingénieur Docteur, Paris 1960. S. auch: P. Cadiot, W. Chodkiewicz u. J. Rauss-Godineau, Bull. Soc. chim. France 1961, 28, 2176.

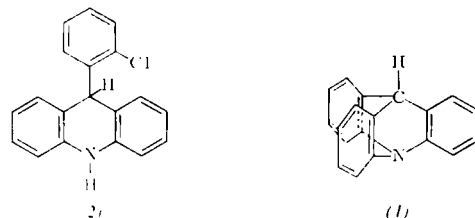
[4] G. Wittig u. B. Obermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2214 (1935). Die dort angegebene Konstitution steht in Einklang mit den NMR-Spektren von (2) und der von uns daraus erhaltenen Oktahydroverbindung (Fp = 181 °C).

Azatriptycen

Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. G. Steinhoff

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Nach der Synthese des Benzo-azatriptycens [1] gelang auf anderem Wege die Darstellung des Azatriptycens (1). Unter Anwendung des Synthesepinzips der Ringschluß-Reaktion über eine Dehydrobenzol-Zwischenstufe [2] erhielt man bei Umsetzung von 9-[o-Chlorphenyl]-9.10-dihydroacridin (2) mit KNH_2 in flüssigem NH_3 (1) (Fp = 266–267 °C) in 54-proz. Ausbeute.



Bei der analogen Darstellung von (1) aus 9-[m-Chlorphenyl]-9.10-dihydroacridin (3) fiel die Ausbeute auf 17 % ab. (2) und (3) konnten nach Bernthsen [3] durch Umsetzung von Diphenylamin mit den entsprechenden Chlorbenzoesäuren und anschließende Reduktion dargestellt werden. IR-, UV- und KMR-Spektren bestätigten die Struktur von (1). Das UV-Spektrum von (1) zeigte erwartungsgemäß eine vollkommene Übereinstimmung mit dem entsprechenden Spektrum des isosteren Triptycens ((1) CH statt N), das zudem bei 256 °C schmelzend mit (1) keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Die Bildung des Jodmethylats von (1) in Methyljodid bei Raumtemperatur (isoliert als Tetraphenylborat, Fp = 289,5–291 °C (Zers.)) beweist die im Gegensatz zum Triphenylamin stark erhöhte Basizität desamins (1).

Eingegangen am 2. Mai 1963 [Z 494]

[1] G. Wittig u. G. Steinhoff, Chem. Ber. 95, 203 (1962).

[2] Vgl. G. Wittig u. L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1337 (1956); R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 97 (1960); J. F. Bunnett, J. chem. Educ. 38, 282 (1961).

[3] A. Bernthsen, Liebigs Ann. Chem. 224, 1 (1884).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tetrahydrofuran-3-one, Spirane und Dithienyle

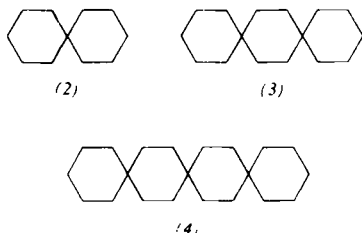
H. Wynberg, Groningen (Holland)

GDCh-Ortsverband Frankfurt, am 21. Februar 1963

1. Tetrahydrofuran-3-one. Es wurden drei Synthesen für diese Stoffe (1) entwickelt:

- Die sehr verbesserte Oxydation [1] der entspr. 2-, 4- oder 5-substituierten 3-Hydroxytetrahydrofurane mit Chromsäure oder Pyridin/Chromoxyd ergibt (1) in Ausbeuten bis zu 70%.
- Durch säure-katalysierten Ringschluß [2] von β -Alkoxydiazoketonen entstehen 2-Methyl- (5% Ausb.), 4-Methyl- (41%) und 5-Methyltetrahydrofuran-3-one (30%).
- Der basen-katalysierte Ringschluß [3] von β -Oxaadipinsäurechlorid führt über das Diketen zu 3-Keto-4(2)-carboxy-tetrahydrofuran, aus dem durch Hydrolyse und Decarboxylierung (1) in 45% Ausbeute entsteht.

2. Spirane. Monospiro[5.5]undecan (2), Dispiro[5.2.5.2]-hexadecan (3), Fp = 84 °C, und Trispiro[5.2.2.5.2.2]-heneicosan (4), Fp = 158 °C, können in annehmbaren Ausbeuten



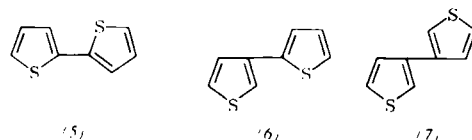
[1] Yu. K. Yur'ev, E. M. Lukina u. I. K. Korobitsyna, J. allg. Chem. (russ.) 24, 1238 (1954); Chem. Abstr. 49, 12430 (1955); H. Wynberg, J. Amer. chem. Soc. 80, 364 (1958).

[2] H. E. Sheffer u. J. A. Moore, J. org. Chemistry 28, 129 (1963).

[3] J. C. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2448 (1947).

durch Reduktion der Ketone dargestellt werden [4], die durch doppelte Michael-Kondensation von Divinylketon und 1,3-Cyclohexandionen oder durch Dialkylierung von Cyclohexanon [5] erhalten werden.

In (3) und (4) haben die Protonen der äußeren und der inneren Ringe τ -Werte von 8,65 bzw. 8,75.



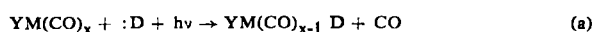
3. Dithienyle. Die Dipolmomente von 2,2'- (5), 2,3'- (6) und 3,3'-Dithienyl (7) in Benzol wurden zu 0,77 D, 1,07 D bzw. 0,75 D bestimmt. Es scheint, daß die Ringe in (5) und (7) vorzugsweise etwa senkrecht zueinander stehen [6], während (6) vorwiegend koplanar vorliegt. [VB 693]

Photochemische Reaktionen mit Übergangsmetall-carbonylen

W. Strohmeier, Würzburg

GDCh-Ortsverband Ruhr, am 13. März 1963

Bestrahlt man Lösungen eines Metallcarbonyls oder eines Metallcarbonylderivates in Gegenwart eines Elektronendonators D mit UV-Licht, so wird nach (a) photochemisch



[4] H. A. P. de Jongh u. H. Wynberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 202 (1963).

[5] M. Mousseron, R. Jacquier u. H. Cristol, Bull. Soc. chim. France 1957, 346.

[6] A. Almenninger, D. Bastiansen u. P. Svendsås, Acta chem. scand. 12, 1671 (1958).