

356 m μ (S; ϵ = 14000), 325 (22000), 295 (16650), 271 (S; 14000), 262,5 (20600), 247 (28100), 237 (S; 44000), 233 (46000); λ_{\max} (Cyclohexan) = 353 m μ (ϵ = 17200), 336 (18600), 325 (18600), 295 (17400), 283,5 (S; 12200), 265 (12100), 258,5 (13600), 254 (S; 15000), 248 (S; 25800), 241 (46500), 235 (49000).

Der beim phenyl-substituierten Analogen beobachtete Solvatochromieeffekt [2a] ist offenbar durch die Phenylreste bedingt. Erwartungsgemäß wird (1) schon in Medien geringer Protonenaktivität zu (4) protoniert. Mit Tetracyanäthylen gibt (1) einen aus CH₂Cl₂ in blau-schwarzen Nadeln kristallisierenden π -Komplex [λ_{\max} = 795 m μ (CH₂Cl₂); 780 m μ (Tetrahydrofuran)].

Versuche, das aus Cyclopentadienyl-natrium und Dimethylcyclopropenium-fluoroborat in THF in 40-proz. Ausbeute gewonnene Dimethyldihydrocalicen analog der Darstellung von Sequifulvalen [5] mit Chinonderivaten zu dehydrieren, blieben bislang ohne befriedigendes Ergebnis.

Eingegangen am 20. Mai 1965 [Z 995]

[1] H. Prinzbach, D. Seip u. U. Fischer, Angew. Chem. 77, 258 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 242 (1965). — Kurz danach berichteten zwei US-amerikanische Arbeitskreise [2] über die Synthese von Calicenderivaten.

[2a] W. M. Jones u. R. S. Pyron, J. Amer. chem. Soc. 87, 1608 (1965). [2b] A. S. Kende u. P. T. Izzo, ibid. 87, 1609 (1965).

[3] Im Spektrum des vinylogenen Dibenzossequifulvalens ist die entsprechende Bande nur geringfügig verschoben (1577 cm⁻¹): H. Prinzbach, Habilitationsschrift, Universität Freiburg, 1962.

[4] A. S. Kende u. P. T. Izzo, J. Amer. chem. Soc. 86, 3587 (1964).

[5] H. Prinzbach u. W. Rosswog, Tetrahedron Letters 1963, 1217.

Zur Frage einer radikalischen Dissoziation der Sn—Sn-Bindung

Von Prof. Dr. W. P. Neumann,
cand. rer. nat. E. Petersen und Dr. R. Sommer

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

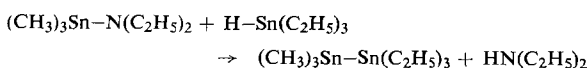
Stannylnradikale R₃Sn• treten als reaktive Zwischenstufen auf [1], können durch Photolyse von Organozinnhydriden dargestellt werden und sind bei tiefen Temperaturen haltbar [2].

Kryoskopische Messungen haben für aliphatische und aromatische Distannane zu niedrige Molekulargewichte ergeben [3]. Daraus wurde auf eine radikalische Dissoziation ge-



schlossen. Dagegen erhielten wir mit einem Dampfdruck-Thermistor-Osmometer [4] für Hexacyclohexyl- und für Hexaphenyl-distannan selbst in benzolischer 0,001–0,02 M Lösung bei 37 °C genau das berechnete Molekulargewicht. Eine nennenswerte Dissoziation (a) liegt also nicht vor. Die abweichenden Ergebnisse der Kryoskopie konnten wir jedoch mit sehr reinen Verbindungen bestätigen. Mit der magnetischen Waage ließ sich ebenfalls keine Dissoziation feststellen [5]. ESR-Messungen unserer Lösungen zeigten keine Radikale an [6].

Diese Ergebnisse schließen aber nicht aus, daß eine Dissoziation doch in Spuren eintritt. In diesem Fall sollte ein unsymmetrisches Distannan allmählich disproportionieren, zumindest bei erhöhter Temperatur. Wir stellten deshalb reines Trimethyl-triäthyl-distannan unter strengem Luftausschluß dar [7]:



Die Verbindung destilliert unzersetzt bei 106,5–107 °C/11 Torr und ist gaschromatographisch einheitlich (2 m Siliconöl PH 300, 190 °). Auch mehrstündiges Erhitzen auf 170 °C ändert daran nichts. Da Hexäthyl- und Hexamethyldistannan im Gaschromatogramm klar getrennt erscheinen würden, wie Vergleichsversuche sicherstellten, ist damit eine Disproportionierung ausgeschlossen und somit auch eine Dissoziation (a).

Erst ab 190 °C treten Spuren der beiden symmetrischen Distannane auf, gleichzeitig jedoch (C₂H₅)₄Sn und (CH₃)₄Sn. Außerdem scheidet sich Zinn ab, so daß hier keine definierte Umsetzung, sondern ein tiefgreifender Abbau vorliegt.

Ebenso kann man die beiden symmetrischen Distannane mischen und erhitzen, ohne daß unsymmetrisches Distannan entsteht. (Nach 25 Std. bei 150 °C treten Spuren davon auf.)

Eingegangen am 21. Mai 1965 [Z 990]

[1] Zusammenfassung: W. P. Neumann, Angew. Chem. 76, 849 (1964).

[2] U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau u. W. P. Neumann, Chem. Ber., im Druck.

[3] Zusammenfassungen: E. Krause u. A. v. Grosse: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Bornträger, Berlin 1937; R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman, Chem. Rev. 60, 459 (1960).

[4] Mechrolab 301 A.

[5] H. Morris u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 63, 2509 (1941); 64, 1727 (1942). — Reinheit und sogar Identität des verwendeten Hexa-o-tolyl-distannans sind allerdings nicht sicher. Statt Fp = 298–300 °C [H. Gilman u. S. D. Rosenberg, J. org. Chemistry 18, 1554 (1953)] wird Fp = 208–210 °C angegeben.

[6] Wir danken Dr. G. v. Foerster für diese Messungen.

[7] R. Sommer, W. P. Neumann u. B. Schneider, Tetrahedron Letters 1964, 3875.

Reaktion lithiumorganischer Verbindungen mit Siliciumdioxid

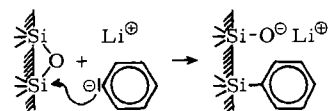
Von Doz. Dr. H. P. Boehm, Dr. M. Schneider und
Dipl.-Chem. H. Wistuba

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Einwirkung ätherischer Lösungen von Lithiumalkylen oder -arylen auf feinteiliges Siliciumdioxid (Aerosil oder Silicagel) werden siliciumorganische Verbindungen gebildet. Die Reaktionsmischung wurde ca. 8 Std. unter Rückfluß erhitzt, nach dem Filtrieren mit ca. 2 N HCl und Wasser gewaschen, der Äther mit Wasserdampf vertrieben, das zurückbleibende Öl in wenig Benzol aufgenommen und mit Aceton gefällt.

In den mit Phenyllithium erhaltenen Produkten wurden identifiziert: Tetraphenylsilan (Fp und Misch-Fp = 235 °C, IR-Spektrum [1]), Triphenylsilanol, Diphenylsilandiol sowie polymeres Phenylsilicon (IR-spektroskopisch). Die IR-Spektren der mit n-Butyllithium erhaltenen Produkte sprachen für das Vorliegen von Hexa-n-butylcyclotrisiloxan, wahrscheinlich Octa-n-butylcyclotetrasiloxan und langkettigen Polymeren.

Die Umsetzung ist als nucleophiler Angriff auf die in der Oberfläche liegenden Siloxanbindungen des SiO₂-Netzwerkes zu deuten, analog der Spaltung von Si—O—Si-Bindungen durch Alkalihydroxyd. Durch wiederholte Siloxanbspaltung wird überwiegend SiR₄ erhalten, obwohl aus statistischen Gründen Si(OLi)₂R₂, d. h. Si(OH)₂R₂ (die Lithiumsilanolate hydrolysieren leicht), stark bevorzugt werden sollte. Dies beruht offenbar auf der Beeinflussung der Elektronendichte an den Si-Atomen durch die ersten eingeführten Substituenten [2].



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 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 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).

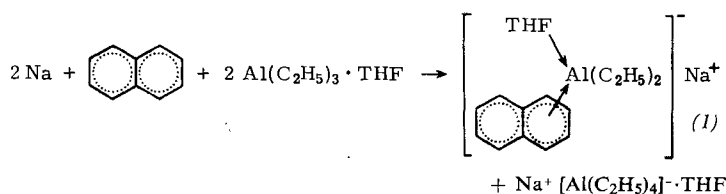
[4] *H. P. Boehm* u. *M. Schneider*, *Z. anorg. allg. Chem.* 301, 326 (1959).

Aluminium-Aromaten-Verbindungen

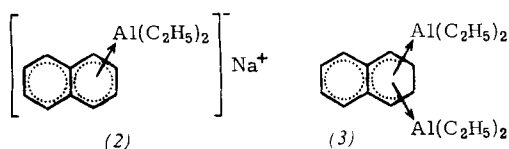
Von Dr. H. Lehmkuhl [1]

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.