

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 nucleophilischen Spaltung von Hexaaryldisiloxanen ebenfalls beobachtet.

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

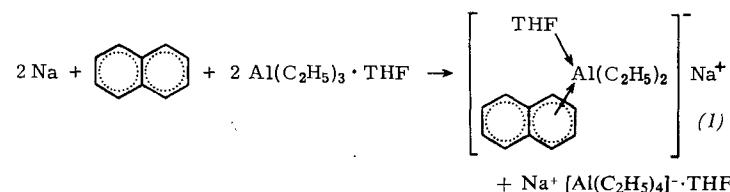
[4] *H. P. Boehm* u. *M. Schneider*, Z. anorg. allg. Chem. 301, 326 (1959).

Aluminium-Aromaten-Verbindungen

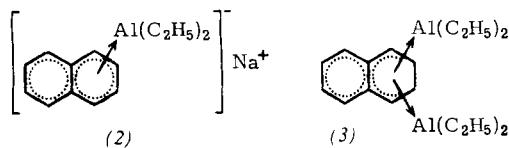
Von Dr. H. Lehmkühl [1]

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^{−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 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] _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.