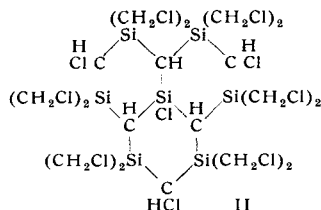


stitutionsreaktion nicht mehr zugänglich sein kann. Ähnlich ist es beim  $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ . Die SiH-Bindung in I ist jedoch einer Substitution über eine Radikalreaktion (Photochlorierung) zugänglich. Die in  $\text{CCl}_4$  gelösten Verbindungen  $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$  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  $\text{CH}_3$ , 3  $\text{CH}_2$  und 3 CH-Gruppen. Aus sterischen Gründen ist in I in jeder  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -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  $100^\circ\text{C}$  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 Grundgerüst<sup>3)</sup> tiefrot ist.

Eingegangen am 15. September 1958 [Z 690]

<sup>1)</sup> 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. — <sup>2)</sup> Stock u. Somieski, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 146 [1916]; Fr. P. Price, J. Amer. chem. Soc. 69, 2600 [1947]. — <sup>3)</sup> 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 202<sup>1)</sup> 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-Aminoethanol (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  $\alpha$ -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  $21 \times 8$  cm, werden wie üblich verwendet, doch läßt man das Fließmittel an dem aus der Kammer herausragenden Teil des Papiers verdunsten (Dochtmethode). Nach 14 bis 16 h bricht man den Versuch ab und entwickelt wie üblich<sup>2)</sup>. 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

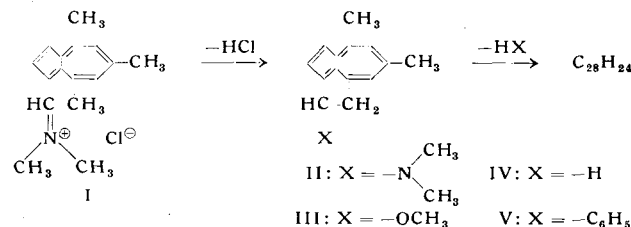
Eingegangen am 24. September 1958 [Z 681]

<sup>1)</sup> 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. — <sup>2)</sup> Vgl. z. B. Nature [London] 164, 443 [1949].

## Synthese eines Heptalens

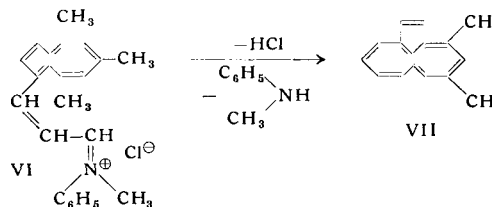
Von Doz. Dr. K. HAFNER  
und cand. chem. JOACHIM SCHNEIDER  
Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Durch Umsetzung des Azulen-Immoniumsalses I<sup>1)</sup> 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  $40^\circ\text{C}$ ), IV (blauviolette Nadeln, Fp  $64^\circ\text{C}$ ) und V (blauviolette Kristalle, Fp  $114^\circ\text{C}$ ) umwandeln. Versuche zur Überführung von II, III oder IV in den völlig konjugierten tri-cyclischen Kohlenwasserstoff, ein Pentalen-Azulen-Derivat, führten bisher stets zu dessen Dimerem.

Im Gegensatz dazu liefert das ebenfalls gut zugängliche vinyloge Immoniumsalz VI<sup>2)</sup> 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  $85^\circ\text{C}$ , 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 ( $\lambda_{\text{max}}$ . 1073, 1027, 897, 793, 746 m $\mu$ ). VII bildet ein Trinitro-benzolat vom Fp  $207$ – $208^\circ\text{C}$ , 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]

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

## Neue Darstellungsmethode für Isonitrile

Von Dr. I. UGI und R. MEYER  
Institut für Organische Chemie der Universität München

Phosphoroychlorid 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  $\alpha$ -Elimination.