

Aceton (mit Auskreisen des entstehenden Wassers) kaum erhältlich. Umso unerwarteter ist es, daß es sich in Gegenwart von AgJ schon bei -20°C praktisch momentan und quantitativ bildet, allerdings nicht als Base, sondern in Form der genannten molekularen Verbindung. Die wesentliche Rolle, die das AgJ dabei spielt, erhellt daraus, daß ohne AgJ Phenylammoniumjodid und Aceton nicht reagieren.

Im Hinblick auf sich ergebende Möglichkeiten sei bemerkt, daß die N-haltigen Kationen sich aus den beschriebenen Silberkomplexen durch andere N-haltige Kationen in reversibler Weise verdrängen lassen.

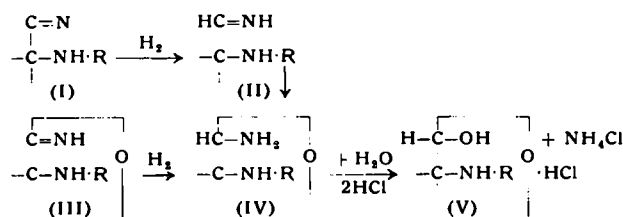
Eingeg. am 5. Oktober 1955 [Z 249]

Synthese von Aminosukern durch Halbhhydrierung von Amino-nitrilen

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dr. W. KIRSCHENLOHR

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Heidelberg, Institut für Chemie

Durch Umsetzung mit NH_3 und anschließende Addition von HCN gelangte E. Fischer¹ von der D-Arabinose zu Lösungen eines Amino-nitrils, das er durch konz. HCl verseifen und in ein Lactonchlorhydrat verwandeln konnte, welches sich mit Na-amalgam in schwefelsaurer Lösung zu D-Glucosamin reduzieren ließ. Sehr viel leichter lassen sich Aminosucker erhalten, wenn man die entsprechenden Aminonitrile (I bzw. III) in verd. Salzsäure katalytisch hydriert, wobei nur 1 Mol H_2 aufgenommen wird. Entweder wird die Stufe des Imins (II) durch γ - bzw. δ -ständige OH-Gruppen zu einem cyclischen Glykosylamin (IV) abgefangen; oder das Aminonitril ist selbst schon cyclisch gebaut² (III) und kann nur in IV übergehen, das durch die verd. Säure unter Abspaltung von NH_4Cl das Aminosuckerchlorhydrat (V) liefert. Auf alle Fälle kommt die H_2 -Aufnahme bei 1 Mol zum Stillstand:



An Stelle von NH_3 ($\text{R}=\text{H}$) verwenden wir auch Benzylamin ($\text{R}=\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). Dann werden 2 Mole H_2 verbraucht, nämlich eines für die Halbhhydrierung der Nitril-Gruppe, das andere zur Abspaltung von Toluol.

Das neue Verfahren vorläuft leichter und schneller sowie mit viel höheren Ausbeuten als dasjenige von E. Fischer und zeichnet sich diesem gegenüber ferner dadurch aus, daß es auch auf Disaccharide anwendbar ist, da es die Anwendung von konz. Salzsäure vermeidet.

L-Glucosamin-hydrochlorid aus L-Arabinose: Man erhitzt 5 g L-Arabinose mit 12 cm³ absol. Alkohol und 5 cm³ Benzylamin 5–10 min, wobei alles in Lösung geht, und gibt nach dem Erkalten 2,5 cm³ wasserfreie Blausäure zu. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung rechteckiger Blättchen (7,8 g, 88 % d.Th.) vom Fp $130-132^{\circ}\text{C}$. Man löst das N-Benzyl-L-glucosaminsäurenitril $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ (Ber. C: 58,63; H: 6,81; N: 10,52. Gef. C: 58,69; H: 6,96; N: 10,37) in 150 cm³ 0,5 n Salzsäure und hydriert mit 0,8 g PdO, wobei nach 50–60 min 2,0 Mol H_2 aufgenommen sind (Endwert). Beim Einengen kristallisieren sofort 3,5–3,8 g (55 bis 60 % d.Th.) reines L-Glucosamin-hydrochlorid aus ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$; Ber. C: 33,42; H: 6,54; N: 6,50. Gef. C: 33,39; H: 6,50; N: 6,65). $[\alpha]_D^{25} = -97^{\circ}$ ($t=0$) $\rightarrow -70,3^{\circ}$ ($c=1,0$ in Wasser). Der R_F -Wert ist mit dem von D-Glucosaminhydrochlorid identisch. Weitere Substanz kann aus der Mutterlauge nach Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten Ammoniumchlorids erhalten werden.

In entsprechender Weise ließen sich D-Xylose, D-Lyxose, 3- β -D-Galaktosido-D-arabinose, D-Glucose und D-Galaktose in die um 1 C-Atom reicheren 2-Desoxy-2-aminozucker verwandeln. Dabei erwies es sich mehrfach als zweckmäßig die Synthese der Aminonitrile zweistufig vorzunehmen (erst Umsetzung mit NH_3 bzw. Benzylamin, dann Addition von HCN), d. h. die 1-Desoxy-1-amino- bzw. 1-Desoxy-1-benzylamino-aldoen zu isolieren, um den von Zucker zu Zucker verschiedenen Bedingungen der N-Glykosidbildung³ Rechnung zu tragen.

Eingeg. am 5. Oktober 1955 [Z 250]

¹ E. Fischer u. H. Leuchs, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3787 [1902]; 36, 27 [1903].

² Vgl. M. L. Wolfson, A. Thompson u. I. R. Hooper, J. Amer. chem. Soc. 68, 2343 [1946].

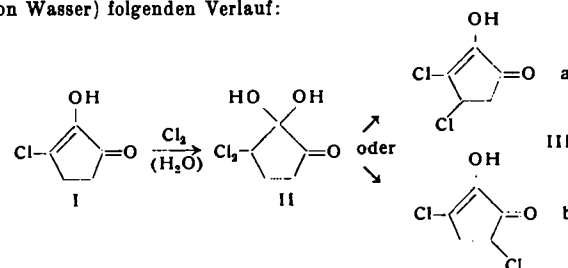
³ R. Kuhn u. L. Birkofer, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 621 [1938].

Chlorierung des 3-Chlor-cyclopentandions-(1,2)

Von Dr.-Ing. H.-W. WANZLICK und W. SUCROW

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

Im Rahmen einer größeren Arbeit¹ wurde die Chlorierung des 3-Chlor-cyclopentandions-(1,2) studiert. Diese Verbindung liegt in der Enolform I vor². Die Chlorierung nimmt (in Gegenwart von Wasser) folgenden Verlauf:



Man erhält unter geeigneten Bedingungen zunächst das Dichloridionhydrat II³, das sich reversibel zum gelben Diketon entwässern läßt. Mit o-Phenylendiamin gelangt man leicht zum Chinoxalin-Derivat. Der Abbau mit alkalischem Wasserstoffperoxyd führt – offenbar über das unbeständige Cyclopentantrion-(1,2,3)⁴ – zu Bernsteinsäure. Dieser Befund ist für die Struktur von II beweisend.

II verwandelt sich leicht in ein Enol. Am Ergebnis des Permanganat-Abbaus – man erhält Monochlor-bernsteinsäure – erkennt man, daß dieses Enol nicht mehr die gem. Cl_2 -Gruppe enthält⁵, sondern die Struktur IIIa oder b besitzen muß. Die Enolisierung von II ist also mit der Wanderung eines Chloratoms verbunden.

Die weitere Strukturaufklärung von III und das Studium der II-Umlagerung sind im Gange. Die Ergebnisse sollen an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

Eingegangen am 23. November 1955 [Z 270]

Quellfeste Kationenaustauscher durch Vernetzung linearer Polystyrol-sulfonsäuren

Von Dr.-Ing. HANS STACH,
Lehrbeauftragter an der T. H. Aachen

Unvernetzte Polystyrole lassen sich leicht mit den üblichen starken Sulfurierungs-Mitteln, wie Oleum und Chlorsulfonsäure, in lineare Polystyrol-sulfonsäuren überführen. Da sie jedoch fast unbegrenzt quellbar sind, ist es unmöglich, sie für Wasseraufbereitungs-zwecke, in der Chromatographie und chemischen Analytik zu verwenden. Um quellfeste, bzw. nur begrenzt quellbare Styrol-sulfonsäure-Austauscher zu erhalten, sulfuriert man vernetzte Polystyrole, wie sie durch Mischpolymerisation von Monovinylbenzol mit wechselnden Mengen Divinylbenzol (2–12 % des Monomeren) oder ähnlichen Divinyl-Verbindungen entstehen.

Polymerisate aus Monovinylbenzol lassen sich auch nachträglich vernetzen, wenn sie bei oder nach der Sulfurierung durch Chlorsulfonsäure mit polymeren Aldehyden, wie z. B. Paraldehyd, Metaldehyd, Polyglyoxal und Chloralhydrat, umgesetzt werden⁶. Um Endprodukte von kugelförmiger Gestalt zu erhalten, geht man von Perlpolymerisaten des Styrols aus. Bei einem Ansatz von 1 Mol Styrol, 5–6 Mol Chlorsulfonsäure und 1 Mol Paraformaldehyd wurden durch langsames Erhitzen auf 105 bis 115 $^{\circ}\text{C}$ tiefschwarze Endprodukte glasiger Struktur in der ursprünglichen Perlförmigkeit gewonnen. Bei 80–90 $^{\circ}\text{C}$ setzt plötzlich die stark exotherme Vernetzungsreaktion ein. Durch Rühren und Kühlen werden örtliche Überhitzungen vermieden, die leicht Depolymerisation und schließlich Verkohlungen zur Folge haben.

Damit die Austauscherkugeln beim Auswaschen der überschüssigen Schwefelsäure nicht aufreißen oder zerplatzen, werden sie zur langsamen Quellung vorsichtig mit feuchter Luft in einer Drehtrommel hydratisiert. Die Hauptmenge an freier Schwefelsäure neutralisiert man mit pulverförmigem Kochsalz. Durch Zugabe von verd. Sodablösung bis zur bleibenden alkalischen Reaktion werden die Schwefelsäure und das sulfurierte und vernetzte Polystyrol in die entspr. Natrium-Salze überführt. Zugleich quillt die Austauschermasse weiter aus.

Der lufttrockene Austauscher hat einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 40 %, die Totkapazität ist ca. 2,3 val je Liter Naßvolumen; die

¹ H.-W. Wanzlick u. G. Gollmer, Chem. Ber. 88, 281 [1955].

² G. Hesse, G. Krehbiel u. F. Rämisch, Liebigs Ann. Chem. 592, 139/140 [1955].

³ II wurde erstmalig von E. Peiler erhalten; vgl. Dissertat. T. U., Berlin 1955.

⁴ T. Reichstein u. R. Oppenauer, Helv. chim. Acta 17, 392 [1934].

⁵ Vgl. dagegen G. Kittel u. I. P. Tsukervanik, J. allg. Chem. (russ.) 20, 315–319 [1950].

⁶ DBP. ang. v. 11. 7. 1955.