

am 10. Januar 1957

F. PATAI, München: Viscositätsanomalien an Lösungen von Makromolekeln.

Für strukturviscose Lösungen Hochpolymerer, deren Viscositätsverhalten durch die Gleichung

$$\eta = \frac{1}{\eta'} \tau^n$$

beschrieben werden kann, wurde gefunden, daß der Exponent nach  $n = 1 + kc$  von der Konzentration abhängt<sup>1)</sup>. Es wurden Beispiele für die Gültigkeit dieser Beziehung für verschiedene Celluloseester und hochmolekulare Polyvinylacetate gegeben und ihr Gültigkeitsbereich abgesteckt. Sodann wurden neue thixotrope und rheopepe Erscheinungen an Lösungen von Dextran-Molekeln (Mol.-Gew. > 10<sup>6</sup>) geschildert und durch Viscositätsmessungen im Couette charakterisiert<sup>2)</sup>. Sie können durch eine fortschreitende Verfilzung der Makromolekeln bei mechanischer Beanspruchung gedeutet werden. Das äußere Erscheinungsbild ähnelt der thermischen Koagulation, nur ist der Temperatureinfluß entgegengesetzt. Abschließend wurde über die Gefriertrocknung solcher Lösungen berichtet, die bisher nicht beschriebene morphologische Zusammenhänge mit der Gefriertrocknung anderer Stoffe ergibt<sup>3)</sup>.

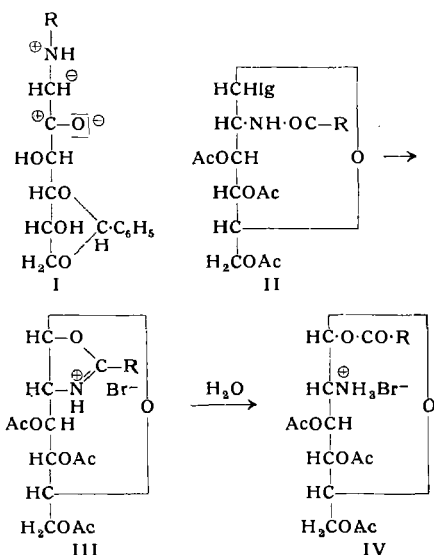
[VB 884]

am 24. Januar 1957

F. MICHEEL, Münster: Umlagerungen und Ringschlußreaktionen bei Aminosukcern.

An bisher nicht veröffentlichten Ergebnissen wurden u. a. folgende behandelt:

Für das Eintreten der *Amadori*-Umlagerung der N-Glykoside ist nicht nur eine geeignete Substitution des aromatischen Ringes zur Einbeziehung des N-Atoms in ein Resonanzsystem erforderlich<sup>4)</sup>.



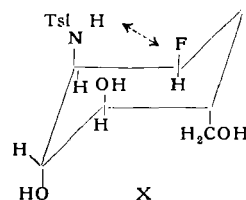
R = -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Ar = -CO-CH<sub>3</sub>; Hlg = F, Cl oder Br

- <sup>1)</sup> S. F. Patat u. J. Hartmann, Makromolek. Chem. 18/19, 422 [1956].
- <sup>2)</sup> Zur Meßmethode siehe S. Peter, Chem.-Ing.-Techn. 28, 49 [1956].
- <sup>3)</sup> Vgl. dieser Ztschr. 69, 197 [1957].
- <sup>4)</sup> F. Micheel u. B. Schleppeinghoff, Chem. Ber. 89, 1702 [1956].

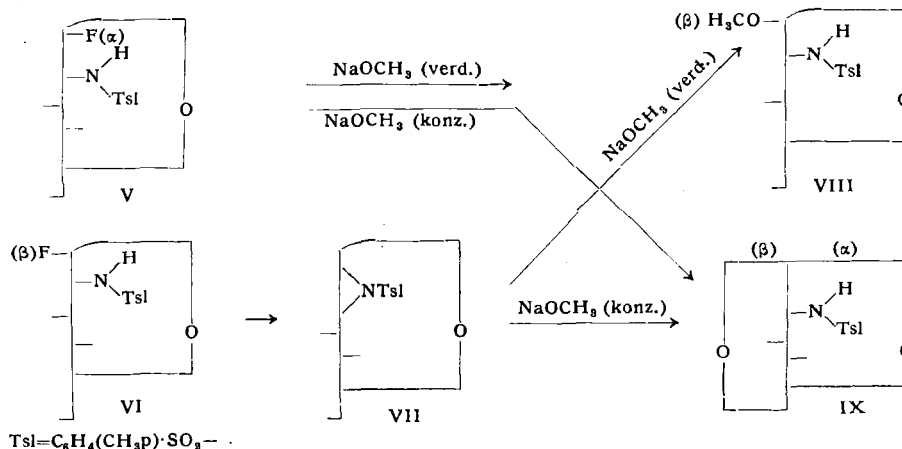
Durch Substitution des Zuckeranteils, derart, daß das aus einem N-Glucosid entstehende 1-Amino-D-fructose-Derivat keinen stabilen Pyranose-Ring bilden kann, gelingt es, die Tendenz zur *Amadori*-Umlagerung außerordentlich zu steigern. Es bildet sich dabei das Resonanzsystem I mit Keto-Gruppe. Auf diese Art lassen sich N-Glykoside in *Amadori*-Produkte umwandeln, die sonst gar nicht oder nur sehr schwer zur Umbildung zu veranlassen sind, z. B. wenn R ein aliphatischer Rest oder ein in m-Stellung durch einen nach o/p-dirigierenden Rest substituierter Benzol-Ring ist. Die Stoffe vom Typ I zeigen im IR-Spektrum eine Carbonyl-Bande bei 1715=1730 cm<sup>-1</sup>, jedoch erwartungsgemäß nicht mehr die *Amadori*-Bande<sup>4)</sup> bei 3570 cm<sup>-1</sup>. Die Untersuchung der N-Acyl-1-α-halogen-D-glucosamin-3,4,6-triacetate (II) ergab:

Halogen	N-Acyl	
F	H <sub>3</sub> C-CO-	stabil
Cl	H <sub>3</sub> C-CO-	stabil → kann mit Säure in IV umgelagert werden (Hlg = Cl)
Br	H <sub>3</sub> C-CO-	instabil, schnelle Bildung von IV
Br	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> -CO-	wenig stabil → bildet bei Wasserausschluß krist. Oxazolin-Derivat III, → mit Wasser schnelle Umlagerung III → IV

Sowohl α-1-Fluor-N-tosyl-D-glucosamin (V) wie das anomere β-Derivat (VI) bilden in ähnlichen Ausbeuten mit Na-Methylat geringer Konzentration das β-Methyl-N-tosyl-D-glucosaminid (VIII), und mit Na-Methylat höherer Konzentration das N-Tosyl-2-desoxy-2-amino-D-glucosan α<1,5> β<1,6> (IX). Die Bildung der β-Derivate VIII und IX aus der β-1-Fluor-Verbindung verläuft unter intermediärer Bildung eines Äthylen-imin-Ringes (trans-Bildung und trans-Öffnung). Sie bleibt aus bei Verwendung des N-Methyl-N-tosyl-Derivates (keine Möglichkeit zur Bildung des Äthylenimin-Ringes). Die Bildung von VIII und IX aus dem α-1-Fluor-Derivate erfolgt durch unmittelbare S<sub>N</sub>-Substitution. Diese Anhydridbildung aus V ist nicht auf eine eventuelle intermediäre Umlagerung der α-(V) in die β-Form (VI) zurückzuführen. Die Ausbildung einer Wechselbeziehung zwischen NH- und Fluor-Gruppe (analog der bei o-Halogenphenolen) fördert die Ausbildung der für die <1,6>-Ringsynthese notwendigen 1-C-Form (X). Sie ist bei der C-1-Form nicht möglich. Die N-Methyl-Derivate von V (bzw. X) und VI geben diese Reaktionen nicht, weil kein Proton am N-Atom mehr zur Wechselwirkung mit dem F-Atom vorhanden ist.



Die Ergebnisse an den analogen Fluor-Derivaten der D-Glucose bzw. ihrem 2-Methyl-äther gleichen denen am D-Glucosamin erhaltenen und bringen somit Klarheit über den Mechanismus der Bildung dieser Zuckeranhydride.



[VB 893]