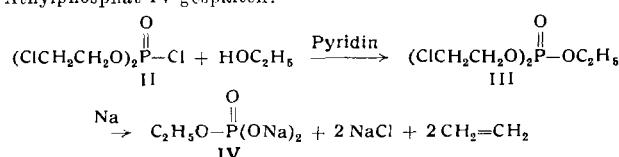


hitzen mit der ber. Menge Na (nicht Zn) in siedendem Dioxan zu Äthylphosphat IV gespalten:



Das Äthylphosphat wird in guter Ausbeute über das schwerlösliche Ca- oder Ba-Salz rein erhalten. In der Mutterlauge läßt sich papierchromatographisch ein starker lipophiles Phosphat nachweisen; es handelt sich wahrscheinlich um das Produkt der Wurtzischen Synthese. In ähnlicher Weise konnten auch andere aliphatische Phosphorsäureester erhalten werden.

Eingegangen am 24. Juni 1960 [Z 974]

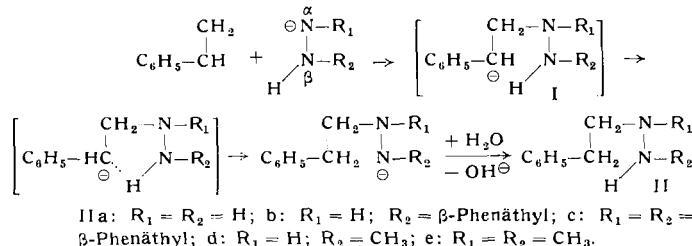
¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 182 [1958]; siehe auch C. A. Grob u. W. Baumann, Helv. chim. Acta 38, 594 [1955]; Experientia 13, 126 [1957]; E. D. Amstutz, J. org. Chemistry 9, 310 [1944].

Addition von Metallhydraziden an Styrol und Tolan

Von Priv.-Doz. Dr. TH. KAUFFMANN,
Dipl.-Chem. H. HENKLER, Dipl.-Ing. CH. KOSEL,
Dipl.-Chem. W. SCHÖENECK und cand. chem. Dieter WOLF
Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

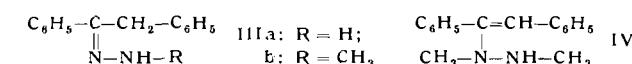
Durch Eintropfen von Styrol in eine Suspension von Natriumhydrazid in Diäthyläther und Hydrazin¹⁾ bei 0 °C und anschließende Hydrolyse wurde das bekannte²⁾ β-Phenäthylhydrazin (IIa) in 51-proz. Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukt entstand die Base IIb³⁾ (Hydrochlorid: Fp 135–136 °C), deren symmetrische Struktur durch Oxydation zur Azoverbindung³⁾ (Fp 59 bis 60 °C) bewiesen wurde. Tropft man umgekehrt wasserfreies Hydrazin in eine Suspension von Natriumamid in Styrol und hydrolysiert, so entsteht das doppelt substituierte Hydrazin IIb als Hauptprodukt (82 %) neben dem trisubstituierten Hydrazin IIc³⁾ (12 %; Phenylsenföl-Derivat: Fp 133–134 °C). Die Basen IIa–e wurden auch mit Kaliumhydrazid^{3,4)} erhalten.

Wir führen die überraschend leichte Hydrazid-Addition sowie das Ausbleiben einer Polymerisation darauf zurück, daß die im Primäraddukt I am Kohlenstoff auftretende negative Ladung durch Wasserstoff-Verschiebung auf den β-Hydrazinstickstoff übertragen wird, wodurch sich das Addukt stabilisiert.



Dem entspricht, daß Natrium-methylhydrazid und Natrium-N,N'-dimethylhydrazid, deren Anionen wie das Hydrazid-Ion am β-Stickstoff ein Wasserstoffatom tragen, sich bei 0 °C ebenfalls rasch an Styrol addieren unter Bildung der Natriumsalze von IIId³⁾ bzw. IIe³⁾ (Ausbeuten: ~ 70%; Pikrate: Fp 123 °C bzw. 76 °C), während Natrium-N,N-dimethylhydrazid und Natrium-trimethylhydrazid nicht angelagert werden.

Durch Umsetzen von Tolan (CC-Dreifachbindung) mit den Natriumsalzen des Hydrazins, Methylhydrazins bzw. N,N'-Dimethylhydrazins in Äther bei 0 °C und anschließende Hydrolyse wurden das bereits bekannte⁵⁾ Hydrazon IIIa in guter und die unbeständigen Verbindungen IIIb³⁾ bzw. IV³⁾ (Pikrate: Fp 133 °C bzw. 198 °C) in mäßiger Ausbeute erhalten. Natrium-N,N-dimethylhydrazid und Natrium-trimethylhydrazid reagierten selbst bei 50 °C nicht.



Natrium-phenylhydrazid reagierte bei 60 °C weder mit Styrol noch mit Tolan.

Eingegangen am 9. September 1960 [Z 969]

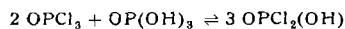
¹⁾ Hydrazin erhöht die Löslichkeit des Natriumhydrazids, ist jedoch für dessen Anlagerung an Styrol bei 0 °C nicht erforderlich. — ²⁾ E. Votček u. O. Leminger, Collect. czechoslov. chem. Commun. 4, 271 [1932]. — ³⁾ Anscheinend noch nicht beschrieben. — ⁴⁾ Hochexplosiv; durch Eintragen von Kaliumamid in wasserfreies Hydrazin dargestellt. — ⁵⁾ Th. Curtius u. A. Blumer, J. prakt. Chem. [2] 52, 136 [1895].

Zur Kenntnis der Dichlorphosphorsäure

Von Dr. E. FLUCK*

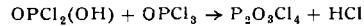
Anorg.-Chem. Institut der Universität Heidelberg

Dichlorphosphorsäure kann entweder durch Hydrolyse von Phosphoroxytrichlorid^{1,2)} oder durch partielle Hydrolyse von Diporphosphäuretetrachlorid³⁾ erhalten werden. In besonderer einfacher Weise kann man zu Dichlorphosphorsäure durch eine Ligandenaustauschreaktion zwischen H₃PO₄ und OPCl₃ gelangen^{4).} Bei höherer Temperatur stellt sich sehr rasch ein Gleichgewicht ein:

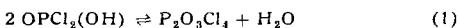


Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen bildet sich Dichlorphosphorsäure mit einer Ausbeute von ca. 93 %.

Aus OPCl₂(OH) kann man leicht das Anhydrid der Dichlorphosphorsäure, das Diporphosphäure-tetrachlorid, P₂O₃Cl₄ gewinnen. Tropft man 93-proz. Dichlorphosphorsäure in überschüssiges OPCl₃ ein, so läßt sich nach dem Abdestillieren des Säurechlorids im Rückstand das gebildete P₂O₃Cl₄ durch rasche Destillation isolieren:



Die Ausbeute beträgt, wenn man das Diporphosphäure-tetrachlorid durch mehrfaches Fraktionieren sorgfältig reinigt, etwa 34 %.¹⁾ Die Bildung von P₂O₃Cl₄ ist sicher teilweise auf eine Kondensationsreaktion



zurückzuführen, was dadurch deutlich wird, daß man an Stelle von OPCl₃ auch OSCl₂ und O₂SCl₂ mit Dichlorphosphorsäure umsetzen kann. Die Ausbeute beträgt in diesen Fällen, bezogen auf Gleichung (1) 15 bis 19 %. Das Gleichgewicht wird durch das als wasserentziehendes Mittel wirkende Säurechlorid nach rechts verschoben.

Analog den Reaktionen des Chlorids der Schwefelsäure⁵⁾ setzt sich OPCl₂(OH) mit Trimethylchlorsilan um:



Die Ausbeute an Trimethylsilylester der Dichlorphosphorsäure⁶⁾ (Kp₂ 58 °C; d²⁵ = 1,22 g/cm³) beträgt ca. 90 %.

Bei der Aminolyse der Dichlorphosphorsäure mit flüssigem Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der Diamidophosphorsäure, NH₄OP(OH)₂. Die früher beobachtete Bildung dieses Salzes aus P₂O₃Cl₄, NH₃ und H₂O⁷⁾ zeigt wiederum, daß bei vorsichtiger Hydrolyse von P₂O₃Cl₄ zunächst die P—O—P-Bindung gesprengt wird. Aus dem gebildeten Cl₂PO(OH) entsteht dann durch Ammonolyse NH₄OP(OH)₂.

Eingegangen am 15. August 1960 [Z 970]

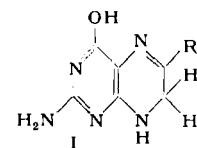
*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ H. Meerwein u. K. Bodendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1952 [1929]. — ²⁾ J. Gaubau u. P. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 294, 224 [1958]; Z. physik. Chem. 14, 49 [1958]. — ³⁾ H. Grunze u. E. Thilo, Angew. Chem. 70, 73 [1958]; H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 298, 152 [1959]. — ⁴⁾ J. R. Van Wazer u. E. Fluck, J. Amer. chem. Soc. 81, 6360 [1959]. — ⁵⁾ M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 657 [1958]. — ⁶⁾ J. Fertig u. W. Gerrard, Chem. and Ind. 1956, 83; M. Becke-Goehring u. G. Wunsch, Liebigs Ann. Chem. 618, 43 [1958]; M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 553 [1959]. — ⁷⁾ M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 90, 151 [1957].

Die Biosynthese der Folsäure

Von Priv.-Doz. Dr. L. JAENICKE und Dr. P. H. C. CHAN

Chemisches Laboratorium der Universität München,
Institut für Biochemie

Die Biosynthese der Folsäure (Pteroylglutaminsäure, III, R = NH—CH(COOH)—(CH₂)₂—COOH) aus einer Tetrahydropterin- und einer p-Aminobenzoësäure-Vorstufe¹⁾ wurde von T. Shioya²⁾ und G. M. Brown³⁾ beschrieben. Ein detaillierter Mechanismus konnte den bisher bekannten Versuchen nicht entnommen werden. Wir fanden, daß 6-Hydroxymethyl-2-amino-4-hydroxy-dihydropterin (I, R = CH₂OH) als Vorstufe der Folsäure am wirksamsten ist.



Bei der enzymatischen Kondensation mit p-Aminobenzoylglutaminsäure entsteht Dihydrofolsäure, die mikrobiologisch im Wachstumstest mit *S. faecalis*⁴⁾ und — nach der TPN-abhängigen Reduktion⁵⁾ zu 5,6,7,8-Tetrahydrofolsäure — enzymatisch im Transformylase-Test nachgewiesen werden kann. Das beteiligte Enzymsystem ist im löslichen Überstand kohle-behandelter und dialysierter Extrakte von u.a. Bäckerhefe, *Escherichia coli* B (Cooks Stamm), *Corynebacterium spec.*⁶⁾ enthalten und kann durch Ammoniumsulfat-Fraktionierung (40 bis 60 % Sättigung) auf das