

baut werden. Man kann also den Feststoffgehalt und damit wichtige Eigenschaften steuern. Die so erhaltenen Gele zeigen bis etwa 12 % Aerosil eine starke Thixotropie. Je höher der Feststoffgehalt wird, desto kürzer wird bei der thixotropen Dispersion nach der mechanischen Verflüssigung die Zeit, ehe der Gelzustand sich wieder zurückbildet.

Erniedrigung der Viscosität

In Dispersionsmitteln, die bereits mit 5 bis 8 % Aerosil den Gelzustand erreichen, kann durch Zusätze von wasserstoffbrückenbildenden Verbindungen der Gelzustand wieder aufgehoben werden. Daraufhin lassen sich weitere Mengen an Aerosil einarbeiten, ehe der Gelzustand erneut eintritt. Zum anderen kann man in einem Zwischenzustand durch Zusatz basischer Verbindungen den Gelzustand wieder auslösen.

Damit kann man das Verdickungsverhalten praktisch in jeder Weise beeinflussen.

Gibt man z. B. zu einem mit etwa 7 % Aerosil angesetzten Tetra-chlorkohlenstoff-Gel etwas Propanol, so erhält man ein niederviscoses Sol. Man kann nun weiteres Aerosil einrühren; auch mit 12 % Aerosil bleibt der Solzustand noch erhalten. Mit wenigen Tropfen alkoholischer Kalilauge erstarrt dieses Sol zum Gel.

Versuch einer Deutung der Beobachtungen

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich so deuten, daß in Dispersionsmitteln, in denen Aerosil schlecht verdickt, also solchen mit der Fähigkeit zu Wasserstoff-Brückenbindung, eine physikalisch-chemische Wechselwirkung an der Phasengrenze Aerosil/Flüssigkeit vorliegt, in den anderen Flüssigkeiten dagegen überwiegend physikalische Adsorption anzunehmen ist. Dies zeigt sich auch in den Benetzungswärmen. Dabei errechnet sich für letztere eine größere Adsorptionsschichtstärke. Je nach Größe dieser Kräfte sind Übergänge möglich.

Eingegangen am 12. Mai 1960 [A 52]

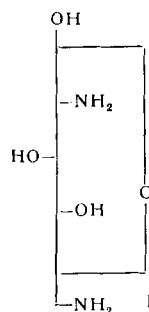
Zuschriften

Synthese der 2.6-Didesoxy-2.6-diamino-D-glucose

Von Dr. H. WEIDMANN und
Prof. Dr. H. K. ZIMMERMANN jr.

Agricultural and Mechanical College of Texas

Nach Vorarbeiten^{1,2} über die Möglichkeit der Verwendung von Hexosaminuronsäuren zur Herstellung neuer Aminozucker, gelang es, partialsynthetisch aus D-Glucosaminuronsäure³ eine 2.6-Didesoxy-2.6-diamino-hexopyranose zu gewinnen. Auf Grund des Syntheseweges, bei dem nur Veränderungen am nicht asymmetrischen Kohlenstoffatom des Glucosamins vorgenommen wurden, besteht kein Zweifel, daß diese Didesoxydiaminohexose die D-Glucose-Konfiguration besitzt (I).



Als Ausgangsmaterial diente Benzyl-N-cbz-3.4-diacetyl- α -D-glucosamin-uronsäurenitril⁴, das mit PtO_2 in Essigsäureanhydrid zum Benzyl-2.6-dideoxy-2-carbobenzoxamido-6-acetamido-3.4-diacetyl- α -D-glucosid hydriert werden konnte. Hydrogenolytische Entfernung der Cbz-Gruppe mit Pd-Schwarz in Methanol/HCl lieferte ein wasserlösliches Hydrochlorid, dessen saure Hydrolyse mit etwa 50 % Ausbeute I ergab. I verkohlt ohne zu schmelzen ($[\alpha]_D^{25} = +67,1^\circ$, $c = 1,2$ in Wasser).

Das Schmelzverhalten sowie die spez. Drehung und die Analyse von I stehen mit den Daten des seit einiger Zeit bekannten, durch Hydrolyse aus Neomycin C erhaltenen Neosamin C völlig im Einklang⁴. Es erscheint die Annahme berechtigt, daß das Neosamin C die D-Glucosekonfiguration besitzt.

Eingegangen am 16. August 1960 [Z 965]

¹) H. Weidmann u. H. K. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem., im Druck. — ²) ebenda, im Druck. — ³) K. Heyns u. H. Paulsen, Chem. Ber. 88, 188 [1955]. — ⁴) K. L. Rinehart, P. W. K. Woo, A. D. Argoudelis u. A. M. Giesbrecht, J. Amer. chem. Soc. 80, 6463 [1958].

Zur Tautomerie der 2.5-Diensäuren

Von Dr. G. P. CHIUSOLI

Istituto di Ricerche G. Donegani der Società Montecatini, Novara

Die Isomerisierung der 2-cis-5-trans-Diensäuren $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ($\text{R} = \text{Alkylrest}$)¹ wurde bei milden alkalischen Bedingungen (Alkali bei Raumtemperatur, Amidbildung aus Estern) untersucht. Es wurde beobachtet, daß man anfangs die tautomeren 3.5-Diensäuren (vermutlich trans-trans) erhält. Sie geben Addukte mit Maleinsäureanhydrid. Die 2.4-Formen erhält man, meistens zusammen mit den 3.5-Formen, bei schärferen Reaktionsbedingungen; die 2-trans-5-trans-Formen scheinen zu Gunsten der 3.5-Formen zurückgedrängt zu werden. Man bekommt so aus $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ sowohl $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ als auch $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$.

Der Methylester der Hexadien-2.5-säure-1 ($\text{Kp}_{34} 63-66^\circ\text{C}$) gibt mit 30 % Ammoniak bei Raumtemperatur das Amid der Hexadien-3.5-säure-1 ($\text{Fp} 101-102^\circ\text{C}$), und aus diesem entsteht mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff der Methylester ($\text{Kp}_{20} 55-57^\circ\text{C}$, Maleinsäureanhydrid-Addukt $\text{Fp} 97-99^\circ\text{C}$). Sorbinsäure entsteht bei alkalischer Behandlung in der Wärme.

Die Octadiensäure, die man mit Alkali bei Raumtemperatur aus Octadien-2.5-disäure-1.8 ($\text{Fp} 85-86^\circ\text{C}$) erhält, ist mit derjenigen Octadien-3.5-disäure-1.8 ($\text{Fp} 190^\circ\text{C}$), die nach Kuhn und Grundmann erhalten wird²), identisch. Die 2.4-Diensäure ($\text{Fp} 222-225^\circ\text{C}$) entsteht bei alkalischer Behandlung in der Wärme.

Aus dem Methylester der Heptadien-2.5-säure-1 ($\text{Kp}_{20} 72-75^\circ\text{C}$) gewinnt man, auch bei warmer alkalischer Verseifung mit 20 % NaOH, die 3.5-Diensäure ($\text{Fp} 55^\circ\text{C}$ aus Petroläther; Amid $\text{Fp} 138-139^\circ\text{C}$, Methylester $\text{Kp}_{20} 81-84^\circ\text{C}$, Maleinsäureanhydrid-Addukt des Methylesters $\text{Fp} 87-89^\circ\text{C}$).

Mit konz. KOH erhält man um 200°C neben Abbauprodukten eine Mischung, die vorwiegend aus 2.4- und 3.5-Diensäuren besteht.

Eingegangen am 8. August 1960 [Z 962]

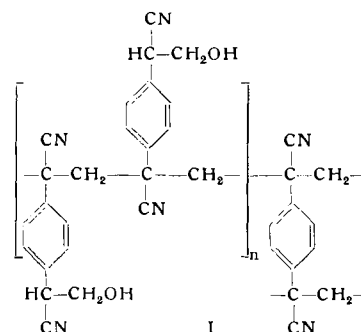
¹) G. P. Chiusoli, Angew. Chem. 72, 74 [1960]. — ²) R. Kuhn u. C. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1757 [1936].

Bildung linear und räumlich vernetzter makromolekularer Verbindungen durch Umsetzung von Xylylendicyaniden oder Benzylcyanid mit Formaldehyd

Von Dr. W. FUNKE

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

Bei der Umsetzung von Xylylendicyanid mit Formaldehyd in Gegenwart von Na-Alkoholat wurden unlösliche, räumlich vernetzte hochmolekulare Stoffe erhalten. Nach Verseifung in heterogenem Medium und oxydativem Abbau konnte Terephthalsäure mit bis zu 70 % Ausbeute isoliert werden. Aus der Elementaranalyse und den IR-Spektren sowie durch Modellreaktionen konnte Struktur I nachgewiesen werden.



Durch Variation des Mischungsverhältnisses und der Reaktionsbedingungen läßt sich die Zahl der Vernetzeinheiten und somit die Vernetzungsdichte variieren.

Bei den nicht verseiften Produkten ist der gesamte O-Gehalt auf Methylol-Gruppen zurückzuführen. Die Produkte bleiben auch nach der Verseifung ihrer Nitrilgruppen unlöslich und besitzen Säurezahlen von 200 bis 300. Sie können als Kationenaustauscher verwendet werden. Ihre Austauschkapazität zeigte nach 5-maliger Regeneration keine Abnahme. Daß die Polyreaktion nicht über das durch H_2O -Abspaltung aus der Methylol-Verbindung entstehende α -Phenyl-1.4-diacrylnitril führt, konnte an der analogen Reak-