

baut werden. Man kann also den Feststoffgehalt und damit wichtige Geleigenschaften steuern. Die so erzielten 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 wasserstoffbrücken-bildenden 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 Tetrachlorkohlenstoff-Gel etwas Propanol, so erhält man ein niederviscoses Sol. Man kann nun weiteres Aerosil einröhren; 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-Bückenbindung, 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-Dideoxy-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-Dideoxy-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 Dideoxydiaminohexose die D-Glucose-Konfiguration besitzt (I).

Als Ausgangsmaterial diente Benzyl-N-cbz-3,4-diacetyl- α -D-glucosamin-uronsäure-nitril¹⁾, das mit PtO₂ 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-Schwartz in Methanol/HCl lieferte ein wasserlösliches Hydrochlorid, dessen saure Hydrolyse mit etwa 50 % Ausbeute I ergab. I verkehrt 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 $R-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ($R = \text{Alkylrest}$)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 $R-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ sowohl $R-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$ als auch $R-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$.

Der Methylester der Hexadien-2,5-säure-1 ($K_{p34} 63-66^\circ\text{C}$) gibt mit 30 % Ammoniak bei Raumtemperatur das Amid der Hexadien-3,5-säure-1 ($F_p 101-102^\circ\text{C}$), und aus diesem entsteht mit methanolischer Chlorwasserstoff der Methylester ($K_{p20} 55-57^\circ\text{C}$, Maleinsäureanhydrid-Addukt $F_p 97-99^\circ\text{C}$). Sorbinsäure entsteht bei alkalischer Behandlung in der Wärme.

Die Octadiensäure, die man mit Alkali bei Raumtemperatur aus Octadien-2,5-disäure-1,8 ($F_p 85-86^\circ\text{C}$) erhält, ist mit derjenigen Octadien-3,5-disäure-1,8 ($F_p 190^\circ\text{C}$), die nach Kuhn und Grundmann erhalten wird²⁾, identisch. Die 2,4-Diensäure ($F_p 222-225^\circ\text{C}$) entsteht bei alkalischer Behandlung in der Wärme.

Aus dem Methylester der Heptadien-2,5-säure-1 ($K_{p20} 72-75^\circ\text{C}$) gewinnt man, auch bei warmer alkalischer Verseifung mit 20 % NaOH, die 3,5-Diensäure ($F_p 55^\circ\text{C}$ aus Petroläther; Amid $F_p 138-139^\circ\text{C}$, Methylester $K_{p20} 81-84^\circ\text{C}$, Maleinsäureanhydrid-Addukt des Methylesters $F_p 87-89^\circ\text{C}$).

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]

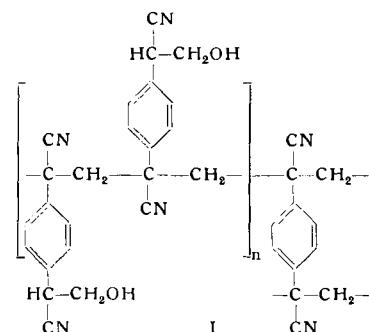
¹⁾ G. P. Chiusoli, Angew. Chem. 72, 74 [1960]. — ²⁾ R. Kuhn u. C. Grundmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1757 [1936].

Bildung linear und räumlich vernetzter makromolekulärer 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 Vernetzereinheiten und somit die Vernetzungsdichte variieren.

Bei den nicht verseiften Produkten ist der gesamte O-Gehalt auf Methyol-Gruppen zurückzuführen. Die Produkte bleiben auch nach der Verseifung ihrer Nitrit-Gruppen 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 Methyol-Verbindung entstehende α -Phenyl-1,4-diacrylnitril führt, konnte an der analogen Reak-

tion von Benzylcyanid mit Formaldehyd bewiesen werden. Eine Abspaltung von Wasser führt hier erst oberhalb 200 °C zu Atropanitril (II), während bei 50 °C ein makromolekulares lineares, lösliches Polykondensationsprodukt aus α -Methylol-benzylcyanid durch H₂O-Abspaltung entsteht. Durch Abstufung der Molverhältnisse der Reaktionspartner konnte nachgewiesen werden, daß hierbei keine Ätherbildung stattfindet. Durch geeignete Reaktionsführung kann die Kettenlänge variiert werden.

Damit eignet sich diese Reaktion zum Studium der durch Polykondensation entstehenden dreidimensional vernetzten Makromoleküle.

Eingegangen am 31. August 1960 [Z 963]

Phosphorsäure-triester durch Oxydation von Phosphorigsäure-triestern mit Bleitetraacetat

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dr. B. LERCH¹⁾

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Läßt man auf einen Trialkylester der phosphorigen Säure in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel Bleitetraacetat einwirken, so bildet sich augenblicklich in heftiger Reaktion der Phosphorsäure-trialkylester. Man löst Ester und Bleitetraacetat in Benzol, kühlt, gibt die Lösungen im stöchiometrischen Verhältnis langsam unter Röhren zusammen, filtriert vom Bleidiacetat ab und arbeitet auf. Neben dem Phosphorsäure-triester (Ausb. mindestens 70–80 %) entsteht Essigsäure-anhydrid. Die Reaktion ist auch zur Darstellung der äußerst wasserempfindlichen „cyclischen“ Glykolester der Phosphorsäure verwendbar; so entsteht 2-Oxo-2-äthoxy-1,3,2-dioxaphospholan aus 2-Äthoxy-1,3,2-dioxaphospholan mit 81 % Ausb. und 2-Oxo-2-äthoxy-4-methoxymethyl-1,3,2-dioxaphospholan aus dem entspr. Phosphorigsäure-ester mit 72 % Ausb.

Auch Dialkylester der phosphorigen Säure lassen sich mit Bleitetraacetat in hoher Ausbeute zu Phosphorsäure-dialkylestern oxydieren. Die Reaktion geht allerdings wesentlich langsamer; man kocht deshalb Ester und Bleitetraacetat in Benzol 1–2 h unter Rückfluß. Nach Entfernen der Blei-Ionen als Bleisulfat lassen sich die Eisen(III)-salze der Dialkylphosphorsäuren chromatographisch einheitlich isolieren. Ausbeuten: Diäthyl-phosphat 85 %, Di-n-propylphosphat 92 %, Di-n-butyl-phosphat 99 %, Dicyclohexylphosphat (über sein Fe(III)-Salz als Ammoniumsalz erhalten) 77 %. Cyclische Phosphite ließen sich nicht zu cyclischen Phosphorsäure-diestern oxydieren; hier entstehen uneinheitliche Gemische.

Gut verläuft die Oxydation auch bei Phosphorigsäure-monoalkylestern. Auch hier muß man unter Rückfluß kochen, Bleitetraacetat wird am besten im Überschuß verwendet und am Ende durch etwas Glykol zerstört. Aus Ammonium-n-butylphosphat erhält man Blei-n-butylphosphat mit 72 % Ausb., aus Ammonium-cyclohexylphosphat Blei-cyclohexylphosphat (87 %). Beide Salze sind chromatographisch rein.

Die neuen Reaktionen können auch zur Darstellung von Phosphorsäureestern komplizierterer Alkohole dienen²⁾, ferner zur Synthese von Phosphorsäureamiden und Phosphorsäure-esteramiden aus Phosphorigsäure-triamiden und -esteramiden³⁾. Schließlich gelingt es, Triester mit Phenylresten zu oxydieren, wenn man statt Bleitetraacetat Quecksilber(II)-acetat einsetzt und in wäßrigem Aceton arbeitet.

Nach kinetischen Messungen scheint die Reaktion unter heterolytischer Spaltung des Pb(Ac)₄ und Bildung von Quasiphosphoniumsalzen abzulaufen.

Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 972]

¹⁾ Dissertation Universität Marburg 1958. — ²⁾ U. SÖRNSSEN, Dissertation Universität Marburg 1959. — ³⁾ A. NÜRNENBACH, Dissertation Universität Marburg 1959.

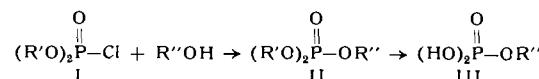
Synthese von Phosphorsäure-monoestern durch β -Elimination aus β -Cyanoäthyl-phosphaten

Von Dr. Dr. H. WITZEL, Dr. H. MIRBACH¹⁾
und Prof. Dr. K. DIMROTH

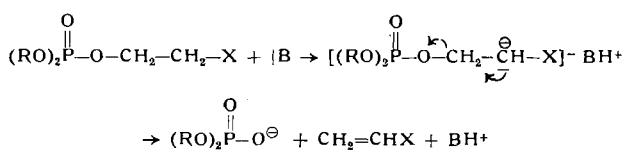
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Zur Herstellung von Monoestern der Phosphorsäure (III) benutzt man meist Triester der Phosphorsäure (II), aus denen sich zwei Estergruppen OR' entfernen lassen, ohne daß die gewünschte Gruppe OR" angegriffen wird. Als schützende Gruppen haben sich Phenyl-²⁾, Benzyl-³⁾ oder p-Nitrophenyl-Reste⁴⁾ bewährt; sie können durch Hydrieren, Einwirkung von Salzen oder Alkalien abgespalten werden⁵⁾. Die Triester (II) werden durch Verestern

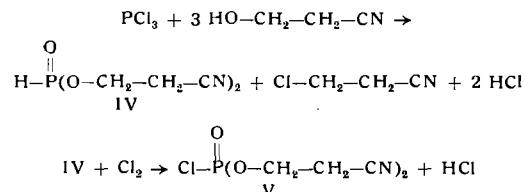
des bereits geschützten Diestchlorids (I) mit dem Alkohol R'OH erhalten.



Wir haben gefunden, daß man an Stelle der bisher benutzten Schutzgruppen auch solche einsetzen kann, die nach dem Prinzip der β -Eliminierung abgespalten werden. Es handelt sich um Äthylreste mit einem stark elektronenanziehenden Rest X in β -Stellung, die bei Einwirkung starker Protonenacezeptoren zerfallen:



Wählt man für R' den β -Cyanoäthyl-Rest, dann gelingt seine Abspaltung schon mit schwachen Alkalien (z. B. Bariumhydroxyd-Lösung) bei Raumtemperatur⁶⁾. Herstellung des geschützten Diestchlorids (V):



Eine Reinigung von IV und V ist nicht notwendig; man verstert sofort mit dem Alkohol R'OH in Gegenwart von Lutidin und spaltet aus dem nicht isolierten Triester II (R' = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$) durch Ba(OH)₂ 2 Mol Acrylnitril ab. Nach Zusatz von Alkohol fallen die Ba-Salze der Monoester aus. Die Tabelle gibt einige Beispiele.

Alkohol	Ausbeute (Ba-Salz)	Alkohol	Ausbeute (Ba-Salz)
Athanol	69 %	Allylalkohol	67 %
n-Butanol-(1)	48 %	Phenol	61 %
n-Decanol-(1)	76 %	Cyclohexanol	21 %
Isopropanol	55 %	Isopropylidenadenosin	70 %
Benzylalkohol	71 %	Isopropylidenguanosin	48 %

Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 973]

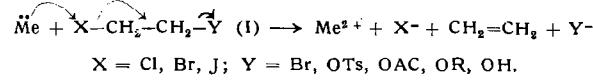
¹⁾ H. Mirbach, Dissertation Universität Marburg 1960. — ²⁾ P. Brügel u. H. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 2121 [1939]. — ³⁾ L. Zervas, Naturwissenschaften 27, 317 [1939]; L. Zervas u. I. Dilaris, J. Amer. chem. Soc. 77, 5354 [1955]; Chem. Ber. 89, 925 [1956]; F. R. Atherton, H. T. Openshaw u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1945, 382; R. J. Cremlin, G. W. Kenner, J. Mather u. A. R. Todd, ebenda 1953, 528. — ⁴⁾ H. G. Khorana u. A. R. Todd, ebenda 1953, 2257; J. G. Moffatt u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 79, 3741 [1957]. — ⁵⁾ Übersicht s. F. Cramer, Angew. Chem. 72, 236 [1960]. — ⁶⁾ Siehe auch E. Cherbuliez u. J. Rabinowitz, Helv. chim. Acta 39, 1641 [1956]; E. Cherbuliez, G. Cordahi u. J. Rabinowitz, ebenda 43, 863 [1960]; s. a. P. T. Gilham u. G. M. Tener, Chem. and Industry 1959, 542.

Spaltung von β -Chloräthylestern der Phosphorsäure mit Natrium

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und cand. chem. A. BOTTA

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

β -Halogen-halogenide, -äther, -acetate usw. der allgemeinen Formel I werden durch Metalle wie Zn, Mg, Na u. a. im Sinne einer 1:2-Elimination unter Olefinbildung gespalten¹⁾:



Nach H. O. House und R. S. Rao¹⁾ soll die Eliminierungs geschwindigkeit in der angegebenen Reihenfolge abnehmen.

Überträgt man dieses mit einer Elektronenübertragung verbundene Eliminationsprinzip auf β -Chloräthylester der Phosphorsäure, so kann man auf diesem Wege Mono- bzw. Diester der Phosphorsäure darstellen. Wir haben z. B. das leicht zugängliche, destillierbare Di-[β -chloräthyl]-phosphorsäurechlorid II mit Äthanol in Pyridin zum Triester III umgesetzt und diesen dann durch Er-