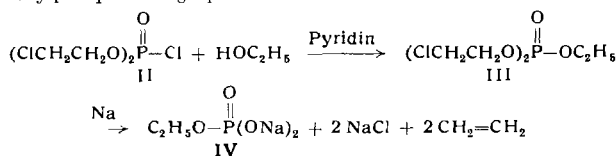


hitzen mit der ber. Menge Na (nicht Zn) in siedendem Dioxan zu Äthylphosphat IV gespalten:



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

Eingegangen am 24. Juni 1960 [Z 974]

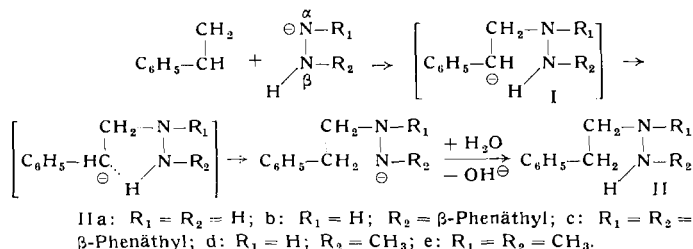
<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 182 [1958]; siehe auch C. A. Grob u. W. Baumann, Helv. chim. Acta 38, 594 [1955]; Experientia 13, 126 [1957]; E. D. Amstutz, J. org. Chemistry 9, 310 [1944].

## Addition von Metallhydraziden an Styrol und Tolan

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

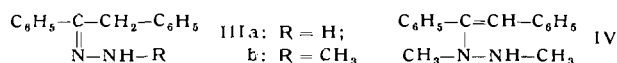
Durch Eintropfen von Styrol in eine Suspension von Natriumhydrazid in Diäthyläther und Hydrazin<sup>1)</sup> bei 0 °C und anschließende Hydrolyse wurde das bekannte<sup>2)</sup> β-Phenäthylhydrazin (IIa) in 51-proz. Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukt entstand die Base IIb<sup>3)</sup> (Hydrochlorid: Fp 135–136 °C), deren symmetrische Struktur durch Oxydation zur Azoverbindung<sup>3)</sup> (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 IIc<sup>3)</sup> (12 %; Phenylsenfölderivat: Fp 133–134 °C). Die Basen IIa–c wurden auch mit Kaliumhydrazid<sup>3,4)</sup> erhalten.

Wir führen die überraschend leichte Hydrazid-Addition sowie das Ausbleiben einer Polymerisation darauf zurück, daß die im Primärradikal 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 II d<sup>3)</sup> bzw. II e<sup>3)</sup> (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 bekannte<sup>5)</sup> Hydrazon IIIa in guter und die unbeständigen Verbindungen IIIb<sup>3)</sup> bzw. IV<sup>3)</sup> (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]

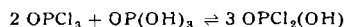
<sup>1)</sup> Hydrazin erhöht die Löslichkeit des Natriumhydrazids, ist jedoch für dessen Anlagerung an Styrol bei 0 °C nicht erforderlich. — <sup>2)</sup> E. Votoček u. O. Leminger, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 4, 271 [1932]. — <sup>3)</sup> Anscheinend noch nicht beschrieben. — <sup>4)</sup>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

## Zur Kenntnis der Dichlorphosphorsäure

Von Dr. E. FLUCK\*)

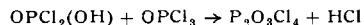
Anorg.-Chem. Institut der Universität Heidelberg

Dichlorphosphorsäure kann entweder durch Hydrolyse von Phosphoroxyltrichlorid<sup>1,2)</sup> oder durch partielle Hydrolyse von Diphosphorsäure-tetrachlorid<sup>3)</sup> erhalten werden. In besonders einfacher Weise kann man zu Dichlorphosphorsäure durch eine Ligandenaustauschreaktion zwischen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und OPCI<sub>3</sub> gelangen<sup>4)</sup>. Bei höherer Temperatur stellt sich sehr rasch ein Gleichgewicht ein:

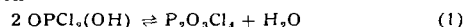


Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen bildet sich Dichlorphosphorsäure mit einer Ausbeute von ca. 93 %.

Aus OPCI<sub>2</sub>(OH) kann man leicht das Anhydrid der Dichlorphosphorsäure, das Diphosphorsäure-tetrachlorid, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> gewinnen. Tropft man 93-proz. Dichlorphosphorsäure in überschüssiges OPCI<sub>3</sub> ein, so läßt sich nach dem Abdestillieren des Säurechlorids im Rückstand das gebildete P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> durch rasche Destillation isolieren:

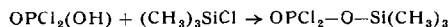


Die Ausbeute beträgt, wenn man das Diphosphorsäure-tetrachlorid durch mehrfaches Fraktionieren sorgfältig reinigt, etwa 34 %. Die Bildung von P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> ist sicher teilweise auf eine Kondensationsreaktion



zurückzuführen, was dadurch deutlich wird, daß man an Stelle von OPCI<sub>3</sub> auch OSCI<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>SCI<sub>2</sub> 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 Schwefelsäure<sup>5)</sup> setzt sich OPCI<sub>2</sub>(OH) mit Trimethylchlorsilan um:



Die Ausbeute an Trimethylsilylester der Dichlorphosphorsäure<sup>6)</sup> (Kp<sub>2</sub> 58 °C; d<sub>25</sub> = 1,22 g/cm<sup>3</sup>) beträgt ca. 90 %.

Bei der Ammonolyse der Dichlorphosphorsäure mit flüssigem Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der Diamidophosphorsäure, NH<sub>4</sub>OPO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Die früher beobachtete Bildung dieses Salzes aus P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sup>7)</sup> zeigt wiederum, daß bei vorsichtiger Hydrolyse von P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> zunächst die P—O—P-Bindung gesprengt wird. Aus dem gebildeten Cl<sub>2</sub>PO(OH) entsteht dann durch Ammonolyse NH<sub>4</sub>OPO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Eingegangen am 15. August 1960 [Z 970]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — <sup>1)</sup> H. Meerwein u. K. Bodendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1952 [1929]. — <sup>2)</sup> J. Goubeau u. P. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 294, 224 [1958]; Z. physik. Chem. 14, 49 [1958]. — <sup>3)</sup> H. Grunze u. E. Thilo, Angew. Chem. 70, 73 [1958]; H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 298, 152 [1959]. — <sup>4)</sup> J. R. Van Wazer u. E. Fluck, J. Amer. chem. Soc. 81, 6360 [1959]. — <sup>5)</sup> M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 657 [1958]. — <sup>6)</sup> 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]. — <sup>7)</sup> M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 90, 151 [1957].

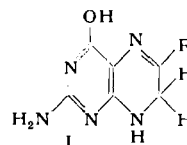
## Die Biosynthese der Folsäure

Von Priv.-Doz. Dr. L. JAENICKE und Dr. PH. C. CHAN

Chemisches Laboratorium der Universität München,  
Institut für Biochemie

Die Biosynthese der Folsäure (Pteroylglutaminsäure, III, R = NH—CH(COOH)—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—COOH) aus einer Tetrahydropterin- und einer p-Aminobenzoessäure-Vorstufe<sup>1)</sup> wurde von T. Shiota<sup>2)</sup> und G. M. Brown<sup>3)</sup> beschrieben. Ein detaillierter Mechanismus konnte den bisher bekannten Versuchen nicht entnommen werden. Wir fanden, daß 6-Hydroxymethyl-2-amino-4-hydroxy-dihydropterin (I, R = CH<sub>2</sub>OH) als Vorstufe der Folsäure am wirksamsten ist.

Bei der enzymatischen Kondensation mit p-Aminobenzoylglutaminsäure entsteht Dihydrofolsäure, die mikrobiologisch im Wachstumstest mit *S. faecalis*<sup>4)</sup> und — nach der TPN-abhängigen Reduktion<sup>5)</sup> 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.*<sup>6)</sup> enthalten und kann durch Ammoniumsulfat-Fraktionierung (40 bis 60 % Sättigung) auf das



etwa 10-fache angereichert werden. Die Reaktion erfordert außer Adenosin-triphosphat (ATP) und  $Mg^{2+}$ -Ionen keine weiteren Co-faktoren.

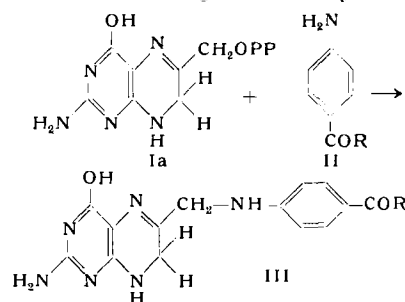
Ansatz	Folsäure-Äquivalente ( $\mu$ Mol)
komplett	10,0
ohne Dihydropterin (I)	0,5
ohne ATP	2,0
ohne p-Aminobenzoyl-glutaminsäure	0,8
p-Aminobenzoesäure statt p-Aminobenzoyl-glutaminsäure	1,8
Tetrahydro-I statt I	5,7

Der Ansatz ( $pH = 7,8$ ) enthält: 40  $\mu$ Mol Trishydroxymethylaminomethan-hydrochlorid, 10  $\mu$ Mol  $MgCl_2$ , 5  $\mu$ Mol ATP (K-Salz), 0,5  $\mu$ Mol Pterin, 5  $\mu$ Mol p-Aminobenzoesäure bzw. p-Aminobenzoyl-glutaminsäure, 5,4 mg Enzymprotein (*E. coli*-Extrakt, Ammoniumsulfat-Fraktion 0,4 bis 0,6; dialysiert gegen 0,02 M Tris-Puffer,  $pH = 7,4$ ). Gesamtvolumen: 1,0 ml; Inkubation: 60 min bei 37 °C. — *S. faecalis*-Test nach Trichloressigsäure-Enteilweißung mit Verdünnung 1:200.

Für die Kondensation mit p-Aminobenzoesäure (II,  $R = OH$ ) zu Dihydropterinsäure oder p-Aminobenzoyl-glutaminsäure (II,  $R = NH-CH(COOH)-(CH_2)_2-COOH$ ) zu Dihydrofolsäure<sup>7)</sup> muß das Dihydropterin-Derivat als Phosphorsäure-Ester vorliegen. Das konnte durch Präinkubation des Dihydropterins mit ATP gezeigt werden. Isotopen-Austauschversuche mit  $^{32}P$ -Orthophosphat oder  $^{32}P$ -Adenosin-diphosphat in dialysierten Extrakten machen es wahrscheinlich, daß das Intermediärprodukt ein Pyrophosphat-Ester der Dihydroverbindung ist, der durch aufeinanderfolgende Phosphorylierungen entsteht. Da in den Dihydropterinen die Doppelbindung zwischen N(5) und C(6) liegt<sup>8)</sup>, resultiert eine Allyl-pyrophosphat-Struktur (Ia)<sup>9)</sup>, die zur weiteren Kondensation mit der freien Aminogruppe der p-Aminobenzoyl-glutaminsäure befähigt sein kann.

Einen analogen Umsatz wie die Hydroxymethyl-dihydro-Verbindung gibt lediglich noch der tetrahydrierte 2-Amino-4-hydroxy-

pterin-6-aldehyd (I,  $R = CHO$ ), der wohl mit Hilfe der Ringwasserstoffe zur Methylol-Vorstufe disproportioniert. Auch hydrierte Folsäure kann ähnlich als biologisches Redoxsystem fungieren<sup>10)</sup>.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Forschungsbeihilfe und dem Jane Coffin Child's Memorial Fund für die Gewährung eines Stipendiums an Ph. C. Chin.

Eingegangen am 15. September 1960 [Z 971]

<sup>1)</sup> Abbau- und Verdünnungsversuche zeigen, daß das Seitenketten-C und die beiden Kohlenstoffatome des Pyrazin-Rings bei der Biosynthese des Pterin-Anteils direkt aus Ribose-5-phosphat, wohl über ein Pterin mit einer phosphorylierten  $C_2$ -Kette, hervorgehen. Durch Abbau dieser Seitenkette entsteht die kondensationsfähige Pterin-vorstufe. — <sup>2)</sup> T. Shiota, Arch. Biochem. Biophysics 80, 155 [1959]. — <sup>3)</sup> G. M. Brown: XVII Internat. Kongr. Reine u. Angew. Chem., Kurzreferate, Verlag Chemie, Weinheim 1959, Bd. 11, S. 28. — <sup>4)</sup> T. H. Jukes in D. Glick: Methods of Biochemical Analysis, Interscience Publ., New York 1955, Bd. 11, S. 121. — <sup>5)</sup> S. Futterman, J. biol. Chemistry 228, 1031 [1957]. — <sup>6)</sup> Wir danken Dr. B. L. Hutchings und Dr. T. H. Jukes, Lederle Laboratories, Pearl River, N.Y., für die freundliche Überlassung der Kultur. — <sup>7)</sup> p-Aminobenzoyl-glutaminsäure ist als Reaktionspartner, bezogen auf entstehende Folsäure-Äquivalente im *S. faecalis*-Test, 5- bis 8-mal wirksamer. — <sup>8)</sup> E. Brode, Dissertation, Universität Marburg 1960. — <sup>9)</sup> F. Lynen, B. W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning u. E. M. Möslin, Angew. Chem. 71, 657 [1959]. — <sup>10)</sup> W. Wilmanns, Vortrag Biochemie-Kongreß, Zürich 1960.

## Versamlungsberichte

### International Union of Crystallography

Cambridge (England), 15. bis 24. August 1960

Zu ihrem 5. Internationalen Kongreß hatte die International Union of Crystallography nach Cambridge eingeladen. In 19 Sektionen und zwei Symposien („Thermische Bewegung in Kristallen und Molekülen“ und „Gitterdefekte und die mechanischen Eigenschaften von Festkörpern“) wurden über 600 Vorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

#### Apparative Entwicklungen

Ein Gerät zur Röntgenstrahl-Beugung bei hohen Drucken beschrieb J. S. Kasper, Schenectady (N.Y., USA). Als Druckkammer dient eine Einkristall-Diamantzelle, die in einer zylindrischen Bohrung die Substanz enthält. Drucke bis zu 35000 atm konnten erreicht werden. Bestrahlt wurde mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung. Mit dieser Technik wurden Alkalihalogenide untersucht, die unter hohen Drucken eine Umwandlung vom NaCl- in das CsCl-Gitter erleiden. Graphit erfährt keine Strukturänderung, doch ändern sich die Gitterparameter. Wismut, dessen Gitterumwandlung oberhalb 25000 atm bestimmt wurde, bildet mit Zinn bei hohen Drucken eine intermetallische Verbindung, BiSn, während die Elemente bei niederem Druck nicht mischbar sind.

Eine Röntgen-Heizkamera entwickelte H.-U. Lenné, Ludwigshafen a. Rh. Sie basiert auf der Guinier-Seemann-Bohlin-Kamera, die streng monochromatisch und fokussierend arbeitet. Der Heizkopf aus Platin (Widerstandsheizung) ist zugleich Halterung für das ebene Präparat und Blende. Der den Heizkopf umgebende Kühlmantel enthält Öffnungen für Primärstrahl und Schlitz sowie für die Präparateinführung und Schutzgasfüllung. Das Primärstrahlenbündel durchsetzt, vom Quarzkristall herkommend, den Heizkopf. Der Film wird hinter dem Schlitz mit konstanter Geschwindigkeit aufwärts bewegt. Mit dem Gerät, das Messungen noch bei 1200 °C gestattet, wurde die Entwässerung des Böhmits,  $AlO(OH)$ , untersucht. Das ab etwa 480 °C entstehende primäre Entwässerungsprodukt („ $\gamma$ - $Al_2O_3$ “) ist tetragonal,  $a = 7,86$  Å,  $c = 8,02$  Å. Die Gitterkonstanten ändern sich bei weiterer Aufheizen irreversibel, und zwar nimmt  $a$  bei 1000 °C auf etwa 8,02 Å zu,  $c$  auf etwa 7,66 Å ab. Bei etwa 700 °C sind die Gitterkonstanten einander gleich; es entsteht ein pseudokubisches Gitter mit

$a = 7,95$  Å. Die Untersuchungen zeigen, daß für eine Unterscheidung zwischen  $\gamma$ - und  $\delta$ - $Al_2O_3$  kein Grund vorhanden ist.

#### Mineralien

Methoden zur Bestimmung von Aluminium in tetraedrischer und oktaedrischer Sauerstoff-Koordination besprachen G. W. Brindley, H. A. McKinstry und V. Stubičan, University Park (Pa., USA). Versuche an Montmorilloniten und Chlorit haben gezeigt, daß Aluminium in oktaedrischer Sauerstoff-Koordination (AlVI) in Säuren leichter löslich ist als tetraedrisch koordiniertes Aluminium (AlIV). Messungen an weiteren Mineralien ergaben jedoch, daß die Methode sich nur auf quellfähige Strukturen anwenden läßt, bei denen ein Angriff der gesamten Struktur gewährleistet ist. Ein weiteres Verfahren ist die Messung der Aluminium-K $\alpha$ -Linie, da AlIV und AlVI eine kleine, aber meßbare Differenz der K $\alpha$ -Wellenlänge zeigen. Voraussetzung ist, daß das Mineral nur eine Koordinationsart enthält bzw. daß diese zumindest stark überwiegt. So wurde festgestellt, daß Al in Metakaolin tetraedrisch koordiniert ist. Allgemein anwenden läßt sich die Messung der IR-Absorption. In Tonmineralien gibt AlVI eine starke IR-Bande bei etwa 535  $cm^{-1}$ . Das Fehlen dieser Bande in Metakaolin beweist wiederum die oktaedrische Koordination. Pyrophyllit und Beidellit, auf 600 bis 1000 °C erhitzt, zeigten diese Bande, was die Gegenwart von oktaedrisch koordiniertem Aluminium beweist. Eine Bande für AlIV ließ sich nicht auffinden. Die AlIV-Menge läßt sich aber aus ihren Störeffekten auf benachbartes Si abschätzen.

Die Kristallstruktur des Anorthits,  $CaAl_2Si_2O_8$ , bestimmten C. J. E. Kempster, H. D. Megaw und E. W. Radoslovich, Cambridge (England). Das Mineral hat eine geordnete Struktur mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle, die sich aus vier Albitoid-Untereinheiten aufbaut. Aluminium und Silicium alternieren, so daß jedes O-Atom ein Si und ein Al als Nachbarn hat. Diese Ordnung ist innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen perfekt. Die Ungleichwertigkeit der Atomlagen ist besonders für Ca ausgeprägt; drei Ca-Atome haben sieben, eines nur sechs Nachbarn im Bereich 2,3 bis 2,8 Å.