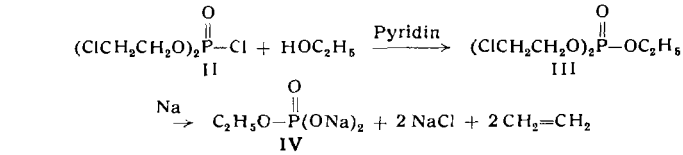
hitzen mit der ber. Menge Na (nicht Zn) in siedendem Dioxan zu Äthylphosphat IV gespalten:



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]

[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].

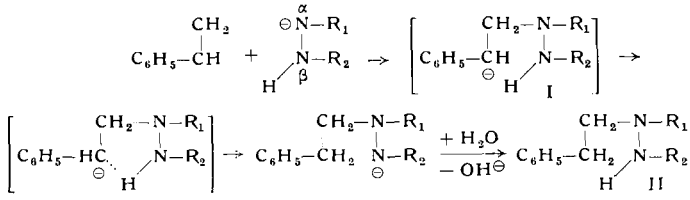
Addition von Metallhydraziden an Styrol und Tolan

Von Priv.-Doz. Dr. TH. KAUFFMANN, Dipl.-Chem. H. HENKLER, Dipl.-Ing. CH. KOSEL, Dipl.-Chem. W. 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[1]) bei 0 °C und anschließende Hydrolyse wurde das bekannte[2]) β-Phenäthylhydrazin (IIa) in 51-proz. Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukt entstand die Base IIb[3]) (Hydrochlorid: Fp 135—136 °C), deren symmetrische Struktur durch Oxydation zur Azoverbindung[3]) (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[3]) (12 %; Phenylsenföl-Derivat: Fp 133—134 °C). Die Basen IIa—c wurden auch mit Kaliumhydrazid[3,4]) erhalten.

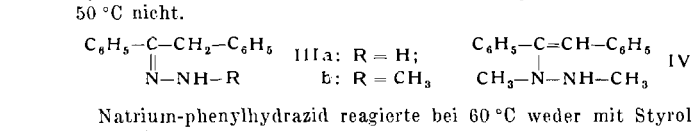
Wir führen die überraschend leichte Hydrazid-Addition sowie das Ausbleiben einer Polymerisation darauf zurück, daß die im Primäraddukt I am Kohlenstoff auftretende negative Ladung durch Wasserstoff-Verschiebung auf den β-Hydrazinstickstoff übertragen wird, wodurch sich das Addukt stabilisiert.



IIa: $R_1 = R_2 = H$; b: $R_1 = H$; $R_2 =$ β-Phenäthyl; c: $R_1 = R_2 =$ β-Phenäthyl; d: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; e: $R_1 = R_2 = CH_3$.

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 IId[3]) bzw. IIe[3]) (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[5]) Hydrazon IIIa in guter und die unbeständigen Verbindungen IIIb[3]) bzw. IV[3]) (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. Votoček* 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 Diphosphorsäuretetrachlorid[3]) erhalten werden. In besonders einfacher Weise kann man zu Dichlorphosphorsäure durch eine Ligandenaustauschreaktion zwischen H_3PO_4 und $OPCl_3$ gelangen[4]). Bei höherer Temperatur stellt sich sehr rasch ein Gleichgewicht ein:

$$2\,OPCl_3 + OP(OH)_3 \rightleftharpoons 3\,OPCl_2(OH)$$

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

Aus $OPCl_2(OH)$ kann man leicht das Anhydrid der Dichlorphosphorsäure, das Diphosphorsäure-tetrachlorid, $P_2O_3Cl_4$ gewinnen. Tropft man 93-proz. Dichlorphosphorsäure in überschüssiges $OPCl_3$ ein, so läßt sich nach dem Abdestillieren des Säurechlorids im Rückstand das gebildete $P_2O_3Cl_4$ durch rasche Destillation isolieren:

$$OPCl_2(OH) + OPCl_3 \rightarrow P_2O_3Cl_4 + HCl$$

Die Ausbeute beträgt, wenn man das Diphosphorsäure-tetrachlorid durch mehrfaches Fraktionieren sorgfältig reinigt, etwa 34 %. Die Bildung von $P_2O_3Cl_4$ ist sicher teilweise auf eine Kondensationsreaktion

$$2\,OPCl_2(OH) \rightleftharpoons P_2O_3Cl_4 + H_2O \qquad (1)$$

zurückzuführen, was dadurch deutlich wird, daß man an Stelle von $OPCl_3$ auch $OSCl_2$ und O_2SCl_2 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[5]) setzt sich $OPCl_2(OH)$ mit Trimethylchlorsilan um:

$$OPCl_2(OH) + (CH_3)_3SiCl \rightarrow OPCl_2{-}O{-}Si(CH_3)_3$$

Die Ausbeute an Trimethylsilylester der Dichlorphosphorsäure[6]) (Kp_2 58 °C; $d^{25} = 1{,}22$ g/cm³) beträgt ca. 90 %.

Bei der Ammonolyse der Dichlorphosphorsäure mit flüssigem Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der Diamidophosphorsäure, $NH_4OPO(NH_2)_2$. Die früher beobachtete Bildung dieses Salzes aus $P_2O_3Cl_4$, NH_3 und H_2O[7]) zeigt wiederum, daß bei vorsichtiger Hydrolyse von $P_2O_3Cl_4$ zunächst die P—O—P-Bindung gesprengt wird. Aus dem gebildeten $Cl_2PO(OH)$ entsteht dann durch Ammonolyse $NH_4OPO(NH_2)_2$.

Eingegangen am 15. August 1960 [Z 970]

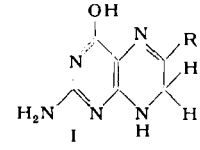
*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — [1]) *H. Meerwein* u. *K. Bodendorf*, Ber. dtsch. chem. Ges. *62*, 1952 [1929]. — [2]) *J. Goubeau* u. *P. Schulz*, Z. anorg. allg. Chem. *294*, 224 [1958]; Z. physik. Chem. *14*, 49 [1958]. — [3]) *H. Grunze* u. *E. Thilo*, 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. PH. C. CHAN

Chemisches Laboratorium der Universität München, Institut für Biochemie

Die Biosynthese der Folsäure (Pteroylglutaminsäure, III, R = NH—CH(COOH)—$(CH_2)_2$—COOH) aus einer Tetrahydropterin- und einer p-Aminobenzoesäure-Vorstufe[1]) wurde von *T. Shiota*[2]) und *G. M. Brown*[3]) 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_2OH) 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 Reduktion[5]) 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