

oxy-phenyl]-3-butensäure-lacton, 4-Hydroxy-2,2-diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-3-butensäure-lacton, 2-Oxo-3,3-diphenyl-2,3-dihydro-[inden-1',2'; 5,4-furan], p-Phenylen-bis-[4-hydroxy-2,2-diphenyl-3-butensäure-lacton].

K. B. Wiberg und Th. Hutton⁴⁾ isolierten bei der Photolyse von Diazoketonen in zwei Fällen β , γ -Butenolide; die aus der Wolff-Umlagerung hervorgehenden Ketene vereinigten sich dabei mit den Diazoketonen im Sinne obiger Gleichung.

Eingegangen am 14. Dezember 1960. [Z 53]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

*) Teil der Diplomarbeit H. Mengler, Frankfurt a.M. 1961. — ¹⁾ W. Ried u. R. Dietrich, Naturwissenschaften 47, 445 [1960]. — ²⁾ F. R. Japp u. F. Klingemann, J. chem. Soc. [London] 57, 677 [1890]. — ³⁾ R. Fittig u. M. Ginsberg, Liebigs Ann. Chem. 299, 17 [1898]. — ⁴⁾ K. B. Wiberg u. Th. Hutton, J. Amer. chem. Soc. 76, 5367 [1954].

Fraktionierung von Fichtenholz-Hemicellulosen

Von Prof. Dr.-Ing. G. JAYME
und Dipl.-Chem. K. KRINGSTAD

Institut für Cellulosechemie mit Holzforschungsstelle
der T. H. Darmstadt

Polysaccharide wurden als Modellsubstanzen in alkalischer Lösung auf Fällbarkeit durch die alkalische Lösung eines Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexes^{1,2)} geprüft. Im Rahmen der Alkalifällbarkeit, jedoch unabhängig vom DP-Wert, ließen sich Polysaccharide, die vornehmlich aus D-Mannose oder D-Xylose (Ausnahme Fichtenxylan) aufgebaut sind, leicht fällen, während D-glucose-reiche (sowie wahrscheinlich D-galaktose-reiche) Polysaccharide überraschenderweise schwer oder überhaupt nicht fällbar waren.

Um die Anwendbarkeit dieser selektiven Fällungseigenschaften des Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexes zu prüfen, wurde eine alkalische Lösung von Fichtenholz-Hemicellulosen fraktioniert gefällt. Die Ergebnisse zeigten, daß in den Hemicellulosen im Gegensatz zu früheren Behauptungen kein homopolymeres Mannan vorhanden ist. Es gelang dagegen, ein komplexes einheitliches Polysaccharid, das Mannose und Glucose im stöchiometrischen Verhältnis 3:1 enthält und daneben noch etwa 5 % Galaktose, zu isolieren; in ihm liegt mithin die Zusammensetzung Mannose:Glucose:Galaktose = 15:5:1 vor. (Mindestausbeute, auf Holz bezogen, 5,5%). Die Fraktionierungsergebnisse deuteten ferner auf die mögliche Existenz eines Mannoglykan hin, das in kleineren Mengen (mindestens 1,3%) vorliegt. Kurzkettige Rein-Celluloseketten (Glukan) konnten im alkalischen Extrakt der Fichtenholz-Holocellulose nicht gefunden werden. Das Glukan, das in Sulfatzellulose vorhanden ist, muß demzufolge in Übereinstimmung mit Wilson³⁾ als Sekundärprodukt angesehen werden. Fichtenxylan war im Gegensatz zu Stroh- und Pappelxylan nicht fällbar, was auf die unterschiedliche Natur dieser Xylan-Typen hindeutet.

Ein alkalischer Extrakt aus Pappelholz-Holocellulose war trotz der Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplex-Fällbarkeit des darin enthaltenen Glukomannans und des überwiegenden Xylans doch weitgehend in reine Fraktionen zerlegbar. Das Verhältnis von Mannose zu Glucose in dem Pappel-glukomann betrug nicht wie bei Fichtenglykoman 3:1, sondern 3:2. Es enthielt keine Galaktose.

Eingegangen am 20. Februar 1961 [Z 52]

¹⁾ G. Jayme u. W. Verburg, Reyon, Zellwolle u. a. Chem. Faser 32, 193 [1954]. — ²⁾ G. Jayme u. D. Brüning, Naturwissenschaften 45, 39 [1958]. — ³⁾ K. Wilson, E. Ringström u. I. Hedlund, Svensk Pappers-tidning 55, 31 [1952].

Raman-spektroskopische Untersuchungen an Hydrazin und Phenylhydrazin

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB, cand. phys. K. KOLLER
und Dr. K. LORENZEN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Es wurden die Raman-Spektren von Hydrazin und Phenylhydrazin sowie deren Mischungen mit Methanol aufgenommen. Die maximalen Linienverschiebungen betrugen für Hydrazin¹⁾

ν_{os} 876 cm⁻¹ + 28 cm⁻¹ 25 Mol-% Hydrazin

ν_{1s} 3190 cm⁻¹ + 25 cm⁻¹ 5 Mol-% Hydrazin

ν_{2a} 3263 cm⁻¹ + 32 cm⁻¹ 5 Mol-% Hydrazin

ν_{2s} 3332 cm⁻¹ + 15 cm⁻¹ 5 Mol-% Hydrazin

für Phenylhydrazin

ν_j 823 cm⁻¹ + 21 cm⁻¹ 5 Mol-% Phenylhydrazin

ν_{2a} 3257 cm⁻¹ + 23 cm⁻¹ 1 Mol-% Phenylhydrazin

für Methanol²⁾

$\nu_{\pi(CH)}$ 2835 cm⁻¹ — 10 cm⁻¹ 25 Mol-% Methanol in Hydrazin
 $\nu_{\pi(CH)}$ 2944 cm⁻¹ — 10 cm⁻¹ 25 Mol-% Methanol in Hydrazin
 $\nu_{\pi(OH)}$ 3420 cm⁻¹ — 120 cm⁻¹ 90 Mol-% Methanol in Hydrazin
 $\nu_{\pi(OH)}$ 3420 cm⁻¹ — 200 cm⁻¹ 90 Mol-% Methanol in Phenylhydrazin

Die Zunahme der (NH)-Frequenzen und die Abnahme der (OH)-Frequenzen läßt sich durch den Übergang von der Assoziation zur Solvatation erklären. Da dem nichtassoziierten Zustand die höhere Frequenz, dem assoziierten Zustand die niedrigere Frequenz entspricht, nimmt die Stärke der zwischenmolekularen Bindung in der Reihenfolge Hydrazin/Hydrazin > Hydrazin/Methanol > Methanol/Methanol ab. Die Brückenergie im Hydrazin-Methanol-Gemisch ist um etwa 3 kcal/Mol größer (siehe²⁾) als die Assoziationsenergie des Methanols (4,7 kcal/Mol)³⁾.

Die Raman-Linie des Phenylhydrazins bei 566 cm⁻¹ läßt sich nicht in das Frequenzschema einfacher substituierter Benzole einordnen. Es dürfte sich hier um die (NN)-Frequenz handeln. Diese liegt beim Hydrazin bei 878 cm⁻¹ und sollte beim Phenylhydrazin bei 671 cm⁻¹ liegen. Die Erniedrigung auf 566 cm⁻¹ ergibt für die (NN)-Bindung im Phenylhydrazin eine Kraftkonstante von 2,5 dyn·cm⁻¹ gegenüber 3,6 dyn·cm⁻¹ beim Hydrazin. Die mittlere Bindungsenergie der (NN)-Bindung des Phenylhydrazins berechnet sich mit diesem Wert zu

$$E_{(NN)} (C_6H_5NHNH_2) = 48 \text{ kcal/Mol}$$

über die Meckesche⁴⁾ Arbeitsgröße $K = \frac{1}{2} f r^2$ und die Allen-Longair-Beziehung⁴⁾ $r^2 = C^3 f^2$ zu $E_{(NN)} = E_{(NN)Ph} = E_{(NN)Hy} \cdot (f_{Ph}/f_{Hy})^{1/3} = 48 \text{ kcal/Mol}$ ($f = \text{Kraftkonstante}$, $r = \text{Atomabstand}$, $C = \text{Konstante}$). Aus der Verbrennungswärme errechnet sich

$$E_{(NN)} (C_6H_5NHNH_2) = 47,8 \text{ kcal/Mol}^5)$$

Eingegangen am 11. Januar 1961 [Z 54]

*) Zuordnung der Schwingungen nach W. Fresenius u. I. Karweil, Z. physik. Chem. Abt. B 44, 1 [1939]. — ²⁾ Zuordnung der Schwingungen nach K. W. F. Kohlrausch: Handbuch und Jahrbuch der chemischen Physik 9/VI, Akad. Verlagsges., Leipzig 1943. — ³⁾ R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 282; S. Hirzel, Leipzig. — ⁴⁾ H. S. Allen u. A. K. Longair, Philos. Mag. 19, 1032 [1935]. — ⁵⁾ L. G. Cole u. E. C. Gilbert, J. Amer. chem. Soc. 73, 5423 [1951].

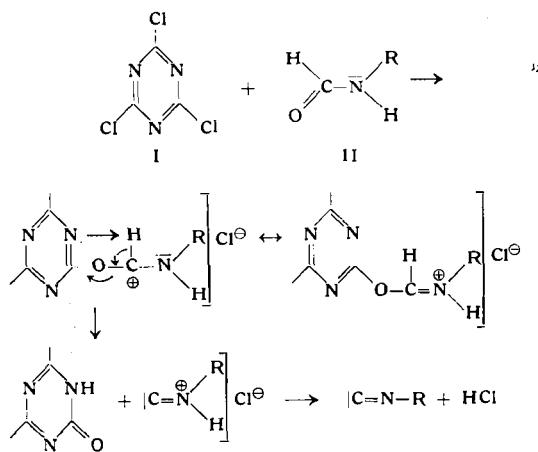
Neue Synthese von Isonitrilen

Von Dr. R. WITTMANN

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Eine Arbeit von H. Gold¹⁾ über die Reaktion von Cyanurchlorid mit Dimethylformamid veranlaßt uns, eine Reaktion von Cyanurchlorid (I) (2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin) mit mono-substituierten Formamiden (II) mitzuteilen. Aus I und II erhält man unter HCl-Abspaltung in guten Ausbeuten Isonitrile. Das Cyanurchlorid spielt hierbei die Rolle eines Säurechlorides wie das Phosphoroxychlorid bei der Isonitril-Darstellung nach Ugi und Meyr²⁾.

Als Reaktionsweg kann formuliert werden:



Zu der 1 Mol enthaltenden Lösung des N-monosubstituierten Formamids in Aceton gibt man 3 Mol Pottasche und tropft unter gutem Rühren 1 Mol Cyanurchlorid, in Aceton gelöst, langsam bei Raumtemperatur zu. Nach 4 h wird mit Wasser versetzt und mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Zur Äther-Phase gibt man etwas Pyridin und extrahiert nochmals mit Wasser. Nach Trocknen der Ätherphase mit Natriumsulfat wird fraktioniert destilliert.