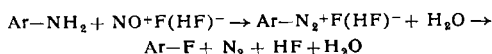


hydrogenfluorid entspricht. Es handelt sich um eine schwere ($d_{25} = 1,6$), der konzentrierten Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, welche die elektrische Leitfähigkeit einer Salzsäure hat. Durch Mischen kann man hieraus Lösungen von Nitrosylfluorid in Fluorwasserstoff herstellen, deren Siedepunkte beliebig zwischen 19 und 94 °C liegen. Wasserfreier Fluorwasserstoff läßt sich hierdurch bequemer und auch bei höheren Temperaturen flüssig handhaben.

Konzentriertere Lösungen von Nitrosylfluorid in Fluorwasserstoff kommen hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit dem elementaren Fluor nahe. Das Azeotrop reagiert mit den meisten Elementen (wie Bor, Silicium, rotem Phosphor, Arsen, Antimon, Titan, Molybdän, Wolfram) rasch zu Fluor-Verbindungen bzw. deren Additionsprodukten mit Nitrosylfluorid. Die Umsetzung mit Jodtrichlorid zur (flüssigen) Verbindung $\text{NOF} \cdot \text{JF}_3$ führt in das Gebiet der Halogen-Fluor-Verbindungen. Die Kohlenstoff-Chlor-Bindung läßt sich (besonders leicht bei höheren Temperaturen) in die Kohlenstoff-Fluor-Bindung überführen. Quarz und schwer angreifbare Silicate (z. B. Feldspäte) werden von „Nitrosylhydrogenfluorid“ in wenigen Minuten aufgeschlossen.

Die Eigenschaften eines Derivates der salpetrigen Säure entfaltet die Flüssigkeit bei der Umsetzung von aromatischen Aminen zu Fluoraromaten:



Eingegangen am 22. August 1960 [Z 112]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

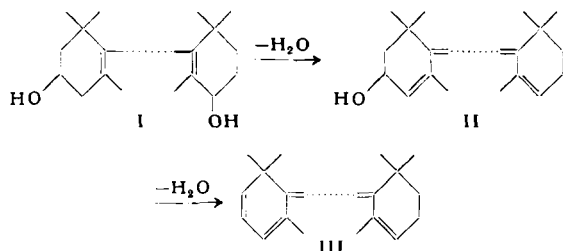
*) Neue Anschrift: Institut für anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken. — ¹⁾ F. Seel u. H. Sauer, Angew. Chem. 69, 135 [1957].

Neue Xanthophylle aus β -Carotin

Von Prof. Dr. C. BODEA und Ass. Dipl.-Chem. V. TĂMAS
Biochemisches Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule Cluj, Rumänien

Bei Untersuchungen über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Carotinoide¹⁾ wurde Kryptoxanthin in Chloroform oder Benzol-Lösung mit diesem Reagenz behandelt. Es entstanden drei Hauptprodukte, und zwar zwei noch unbekannte Xanthophylle: 3,4'-Dihydroxy- β -carotin (I) und Retrodehydro-kryptoxanthin (II) sowie das bereits bekannte Kryptoxanthin-5,8-epoxyd.

I entsteht in Form seines Esters 3-Hydroxy-4'-acetoxy- β -carotin, aus dem man durch Verseifen das freie Xanthophyll erhält. I ist ein neuer Typus von hydroxyl-haltigen Xanthophyllen.



Interessant ist das Verhalten von I gegen salzsäure-haltiges Chloroform; unter nacheinanderfolgender Abspaltung von zwei Molekülen H_2O , bildet sich über II Retro-bisdehydro-carotin (III).

Eingegangen am 29. Mai 1961 [Z 101]

¹⁾ C. Bodea u. M. Florescu, Stud. Cercet. Biochim. (Bukarest) 3, 13 [1960]; C. Bodea, E. Nicora u. T. Salontai, Stud. Cercet. Chim. (Cluj), 72 [1961], im Druck.

3-Amino-3-desoxy-D-talose

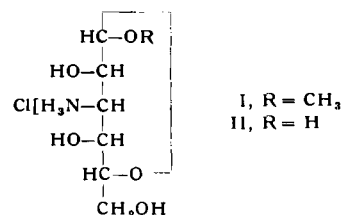
Von Dr. H. H. BAER

National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases,
National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA

Von den acht möglichen 3-Amino-3-desoxy-hexosen der D-Reihe sind bisher sieben entweder als solche oder in Form von Derivaten synthetisch erhalten worden. Noch unbekannt war die 3-Amino-3-desoxy-D-talose.

Bei der vom Methyl- α -D-glucopyranosid ausgehenden Nitromethan-Synthese des Methyl-3-amino-3-desoxy- α -D-mannopyranosids¹⁾ hatten wir die Bildung zweier stereoisomerer Aminoglykoside als Nebenprodukte beobachtet. Das chromatographisch

schneller wandernde Glykosid ($R_{\text{Gm}} = 1,52$) war in kleiner Ausbeute als Hydrochlorid kristallisiert erhalten worden. Wir haben es nach Modifizierung der Synthesbedingungen in präparativ brauchbarer Ausbeute dargestellt und als Methyl-3-amino-3-desoxy- α -D-talopyranosid-hydrochlorid (I, Fp 187–188 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +91^\circ$ in H_2O) erkannt. Säurehydrolyse gab in ausgezeichneter Ausbeute reduzierendes 3-Amino-3-desoxy- α -D-talose-hydrochlorid (II), das gut aus wädr. Äthanol oder wädr. Eisessig kristallisiert (Zers.-P. 160–161 °C; $[\alpha]_D^{20} = +29,5^\circ$ (3 min) $\rightarrow +23,7^\circ$ (20 min, konst.), in H_2O).



N-Acetylierung von II lieferte amorphe 3-Acetamido-3-desoxy-D-talose ($[\alpha]_D^{20} \approx +3^\circ$ in H_2O), welche mit 1 Mol Perjodat zur 2-Acetamido-2-desoxy-pentose abgebaut wurde. Das Abbauprodukt wurde mit N-Acetyl-D-lyxosamin²⁾ identifiziert; Hydrolyse mit HCl ergab krist. D-Lyxosamin-hydrochlorid²⁾. Da Lyxosamin unter den angewandten Bedingungen^{1,3)} nur aus 3-Acetamido-3-desoxy-D-talose oder der epimeren 3-Acetamido-3-desoxy-D-galaktose entstehen kann, letztere aber bekannt ist und völlig andere Konstanten besitzt⁴⁾, ist für II die D-Talose-Konfiguration erwiesen.

Das chromatographisch langsamer wandernde ($R_{\text{Gm}} = 1,32$), in größerer Menge entstandene Nebenprodukt¹⁾ war als Tetraacetat (Fp 180–181 °C; $[\alpha]_D^{20} = +111^\circ$ in CHCl_3) charakterisiert worden. Wir haben jetzt seine Identität mit Methyl-3-amino-3-desoxy- α -D-glucopyranosid⁵⁾ festgestellt.

Eingegangen am 22. Juni 1961 [Z 110]

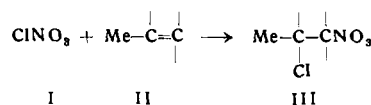
¹⁾ H. H. Baer u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 82, 3709 [1960]. — ²⁾ R. Kuhn u. G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. 628, 193 [1959]; ich danke Prof. Kuhn und Dr. Baschang für authentische Proben dieser und anderer 2-Amino-pentosen. — ³⁾ H. H. Baer, J. Amer. chem. Soc. 83, 1882 [1961]. — ⁴⁾ R. Kuhn u. G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. 636, 164 [1960]. — ⁵⁾ S. Peat u. L. F. Wiggins, J. chem. Soc. [London] 1938, 1810; H. Ogawa, T. Ito, S. Kondo u. S. Inoue, Bull. agric. chem. Soc. [Japan] 23, 289 [1959]; R. D. Guthrie, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 387; Dr. Guthrie, Leicester, danke ich für eine nach Peat u. Wiggins hergestellte Vergleichsprobe des Tetraacetats.

Reaktion von ClNO_2 mit Vinyl-Metall-Verbindungen

Von Dr. W. FINK¹⁾

Monsanto Research S. A., Zürich

Setzt man Chlornitrat (I) bei -70 bis -30°C in einem indifferenten Lösungsmittel mit Vinyl-Metall-Verbindungen (II) um, so erhält man in glatter und eindeutiger Reaktion die bisher nicht beschriebenen Metall-äthylnitrate (III):



Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ, so daß auch die nicht destillierbaren III mit genügend großer Reinheit gewonnen werden können. U. a. wurden dargestellt:

$\text{As}(\text{R}-\text{NO}_2)_3$	nicht destillierbar	Fp $\sim 0^\circ\text{C}$	Ausb. 98,6 %
$\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{R}-\text{NO}_2)$	Kp _{0,1} 114–115 °C	Ausb. 97 %	n_D^{20} 1,4522
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{R}-\text{NO}_2)_2$	Kp _{0,05} 42 °C	Ausb. 95 %	n_D^{20} 1,4800
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{R}-\text{NO}_2)_2$	nicht destillierbar	Ausb. 93,2 %	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{R}-\text{NO}_2)$	Kp _{0,15} 67–68 °C	Ausb. 89 %	n_D^{20} 1,4723
$\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{R}-\text{NO}_2)_2$	nicht destillierbar	Ausb. 87 %	

$\text{R} = -\text{CHCl}-\text{CH}_2-$

Die noch Halogen enthaltenden III, insbes. die Silicium-Äthyl-nitrate, können weiter zu den nitrat-haltigen Silanolen und Äthyl-nitrat-siliconen umgesetzt werden²⁾.

Eingegangen am 12. Juli 1961 [Z 115]

¹⁾ Reaktionen des Chlornitrats, 2. Mittlg. Das Verfahren wurde 1960 zum Patent angemeldet. — 1. Mittlg.: W. Fink, Angew. Chem. 73, 466 [1961]. — ²⁾ Veröffentlicht in Vorbereitung.