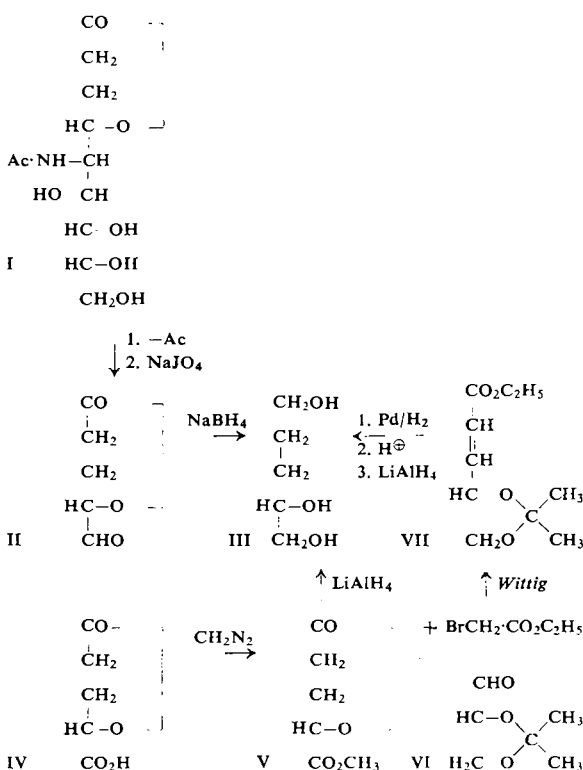


von I zu R(-)-Pentantriol-(1.4.5) hat diese Schlußfolgerung als unrichtig erwiesen. Das Hydroxyl an C-4 ist in den Sialinsäuren nach rechts gerichtet.

Den Beweis haben wir durch Darstellung des R(-)-Pentantriols-(1.4.5) (III) auf drei Wegen erbracht: 1. Das aus Lactaminsäure (*N*-Acetyl-neuraminsäure) gewonnene Desthiolacton I wurde mit Ba(OH)₂ entacetyliert, anschließend mit NaJO₄ gespalten und die Lösung des entstandenen Lactonaldehyds II mit NaBH₄ zu III (Gesamtausbeute 50 %) reduziert. - 2. L(-)-Glutaminsäure wurde mit salpetriger Säure in L(-)-α-Hydroxy-glutarsäure verwandelt, deren Lacton IV in Form des Methylesters V mit LiAlH₄ zu III hydriert wurde (Ausbeute 80 %). - 3. Aceton-D-glycerinaldehyd (VI) lieferte durch Wittig-Synthese in 75-proz. Ausbeute den α,β-ungesättigten Dihydroxyester VII. Durch katalytische Hydrierung, Abspaltung des Isopropyliden-Restes mit verd. Säure und anschließende Reduktion mit LiAlH₄ wurde daraus das linksdrehende Triol III erhalten. Fp des Tris-phenylurethans 105–107 °C; [α]_D²⁰ = -18° (in Pyridin).

Pentantriol-(1.4.5) aus	[α] _D ²⁰ in CH ₃ OH	[α] _D ²⁰ in Borat [3]
Lactaminsäure	-12,5°	+3,5°
L-Glutaminsäure	-11,5°	+3,5°
D-Glycerinaldehyd	-12,7°	+4,5°



Diese Revision der Sialinsäure-Formeln steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von R. Kuhn und G. Baschang [4], die ein aus *N*-Acetyl-D-mannosamin und Oxalessigester erhaltenes, α,β-ungesättigtes Lacton einerseits durch H⁺ in Lactaminsäure, andererseits durch Ozonabbau in die konfigurativer gesicherte 3-Acetamino-3-desoxy-D-manno-D-gal-heptose [5] überführen konnten.

Eingegangen am 12. März 1962 [Z 235]

- [1] R. Kuhn u. R. Brossmer, Angew. Chem. 69, 534 (1957).
- [2] R. Kuhn u. R. Brossmer, Liebigs Ann. Chem. 624, 137 (1959).
- [3] Triol in CH₃OH + gleiches Volumen gesättigte wäßrige Na₂B₄O₇-Lösung.
- [4] Unveröffentlicht.
- [5] R. Kuhn u. G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. 636, 164 (1960).

Explosionsartige Reaktion bei unkatalysierter Addition von Trichlor-brommethan an Äthylen

Von Dr. H. Elsner und Dr. S. Saure

Wissenschaftliches Laboratorium der Dynamit Nobel AG.,
Troisdorf

Bei der Herstellung von 1.1.1-Trichlor-3-brompropan nach Literaturangaben von W. A. Skinner, I. D. Johnston, D. Tieszen und E. Bishop [1] im Laboratoriumsmaßstab explodierte nach dreimaligem störungsfreiem Reaktionsverlauf beim vierten Ansatz der Hochdruckautoklav mit großer Gewalt. Die Verhältnisse, unter denen sich die Explosion ereignete, seien als Warnung für Bearbeiter dieser bisher als ungefährlich angesehenen Reaktion mitgeteilt:

Das Druckgefäß war für eine Betriebstemperatur von 350 °C und einen Betriebsdruck von 300 atü (Prüfdruck 420 atü) ausgelegt, hatte ein Volumen von ca. 900 ml und war mit elektromagnetischer Rührung, äußerer Widerstandsheizung, Manometer, Thermometerstutzen und Gasein- und -ablaßventil versehen. Die in der Literatur vorgeschriebenen Werte des Anfangsdruckes (ca. 50 atü) und Reaktionstemperatur (120 °C) wurden eingehalten. Das Trichlor-brommethan war frisch destilliert; die Reinheit war durch Siedepunktbestimmung und durch Messung von Brechungsindex und Dichte kontrolliert worden.

Nachdem der vierte Versuch etwa 1 1/2 h - d. h. mehr als 1/3 der vorgeschriebenen Zeit (4 h) - lief, erfolgte plötzlich eine heftige Explosion, bei der die 12 mm starke Wand des Autoklavenkörpers gesprengt wurde. Das Manometer (Skalendwert 400 atü) war ebenfalls geplatzt. Die Wände des Autoklavenraumes waren stark verrußt. Soweit sich feststellen ließ, haben die technischen Einrichtungen nicht versagt.

Eine Rückfrage bei den genannten Autoren ergab, daß ein in irgendeiner Weise gefährlicher Ablauf dieser unkatalysierten Reaktion bisher nicht beobachtet wurde.

Es muß angenommen werden, daß eine bisher unbekannte, nicht vorherzusehende Nebenreaktion plötzlich einsetzte und zum Totalzerfall der Reaktionsteilnehmer führte.

Eingegangen am 14. März 1962 [Z 236]

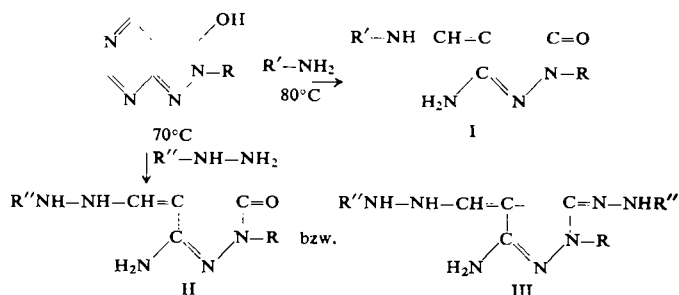
[1] J. org. Chemistry 23, 1710 (1958).

Eine Aufspaltung des Pyrimidin-Rings mit Aminen und Hydrazin

Von Prof. Dr. H. Brederick, Dr. F. Effenberger
und Dipl.-Chem. W. Resemann

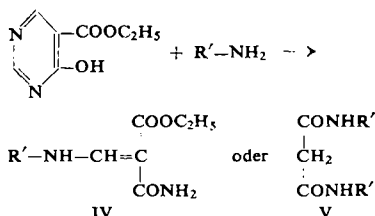
Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische
Technologie der T.H. Stuttgart

Im Rahmen unserer Untersuchungen in der heterocyclischen Reihe haben wir eine neue, nach unseren bisherigen Erfahrungen allgemein anwendbare Reaktion gefunden: 2-substituierte 3-Hydroxy-pyrazolo[3.4-d]pyrimidine [1] reagieren mit Aminen und Hydrazinen bei sehr milden Bedingungen unter Ammoniak-Entwicklung. Dabei wird der Pyrimidin-Ring aufgespalten und teilweise abgebaut:



Bei der Umsetzung mit Anilin ($R' = \text{Phenyl}$) konnte neben dem Pyrazolon-Derivat I N,N'-Diphenylformamidin isoliert werden. Auch 2-substituierte 3-Mercapto-pyrazolo[3.4-d]pyrimidine werden so zu den entspr. Pyrazolonthionen gespalten. Die Reaktion mit Hydrazinen führt je nach Umsetzungsbedingungen und eingesetztem Hydrazin zu II bzw. III.

Diese neue Spaltung ist auch bei einfachen Pyrimidinen möglich:



Die Entstehung von IV bzw. V hängt ausschließlich vom eingesetzten Amin ab. Mit Anilin ($R' = \text{Phenyl}$) entsteht IV, mit Benzylamin ($R' = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$) V.

Die strukturellen Voraussetzungen für diese Aufspaltung sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Anmerkung bei der Korrektur: An Pteridinen wurde eine Aufspaltung mit Aminen und Hydrazinen durch *E. C. Taylor* (z. B. J. Amer. chem. Soc. 74, 1651 (1952)) durchgeführt.

Eingegangen am 14. März 1962 [Z 237]

[1] *H. Bredereck, F. Effenberger u. W. Resemann*, Chem. Ber., im Druck.

Berichtigung

In der Zuschrift „Synthese des Erythropterins aus Xanthopterin“ von *C. Schöpf* et al. muß es in dieser Zeitschrift 1962 auf Seite 153 rechte Spalte erste Zeile oben statt „Pteridenpigmente“ heißen: „Pieridenpigmente“ (Pieriden=Gruppe der Weißlinge bei den Schmetterlingen). [Z 201 a]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Makromolekulares Kolloquium

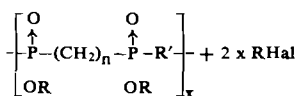
FREIBURG/BRSG., 8.–10. MÄRZ 1962

Aus den Vorträgen:

Herstellung von Polyphosphinsäure-estern durch Arbusow-Reaktion

M. Sander und E. Steining, Frankfurt/M.

Durch Polykondensation von Diphosphonigsäureestern mit aliphatischen oder araliphatischen Dihalogeniden gelingt es, lineare Polyphosphinsäureester vom Molekulargewicht 2000 bis 5000 aufzubauen:



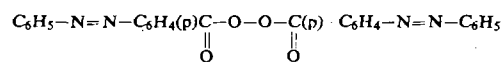
Durch Variation von R, R' und n wurde deren Einfluß auf den Reaktionsablauf untersucht. Bei höheren Temperaturen oder mit sehr reaktionsfreudigen Dihalogeniden tritt Vernetzung durch eine Umalkylierung der Estergruppen ein. Die polymeren Ester lassen sich zu linearen Polyphosphinsäuren verseifen. Polyphosphinsäureester ziehen an der Luft bis zu 20 % Wasser an, was durch die polare P → O-Gruppe verursacht ist. Möglichkeiten zur Erhöhung des Molekulargewichtes und zur Herabsetzung der Wasseraufnahme wurden diskutiert.

Einbau eines mit Azobenzol-Gruppen gekennzeichneten Katalysators bei der Polymerisation von Styrol

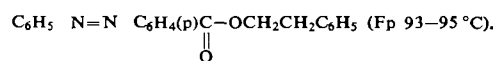
H. Kämmerer, Mainz

Der Einbau von Bruchstücken von mit Halogen gekennzeichneten, peroxydischen Startern bei der Polymerisation von Vinyl-Verbindungen ist bekannt. Quantitative Endgruppenbestimmungen sind durch die Genauigkeit der üblichen Halogenbestimmungsmethoden ($\pm 0,3\%$) begrenzt. Eine radioaktive Kennzeichnung ist demgegenüber weitaus empfindli-

cher. Bei der Suche nach einer besseren Kennzeichnung von Polymerisationsstartern wurde u. a.



(Zers. 147–148 °C) hergestellt. Mit diesem Peroxyd erzeugtes, gereinigtes Polystyrol enthält covalent gebundene, farbige Endgruppen. Es wurde in Fraktionen zerlegt. Gleich konzentrierte, mit dem Auge nach der Farbintensität aneinander gereichte Lösungen dieser Fraktionen waren zugleich nach dem *Staudinger-Index* (Intrinsic-Viscosität) geordnet, so daß eine colorimetrische Molekulargewichtsbestimmung möglich sein sollte. Nach vorläufigen Versuchen sind hierfür Absorptionsmessungen bei 450 m μ und 326 m μ geeignet. Daneben wurde die Absorption bei 1724/cm von 4-proz. Lösungen in CCl_4 für eine quantitative Endgruppenbestimmung herangezogen. Zur Aufstellung einer Eichkurve diente die Auswertung derselben Bande der IR-Spektren einer Konzentrationsreihe von in CCl_4 gelöstem



Aus dem Gehalt an Endgruppen lassen sich Molekulargewichte berechnen, die bis 70000 mit auf andere Weise ermittelten übereinstimmen. Bildet man die Verhältnisse der anderweitig bestimmten zu den IR-spektroskopisch bestimmten Molekulargewichten, so steigen diese Verhältnisse bis zum Molekulargewicht 200000 auf 2,3.

Polymerisation von Styrol in flüssigem Schwefeldioxyd

Rolf C. Schulz und A. Banihaschemi, Mainz

Es wurde der Einfluß von Peroxyden auf die Polymerisation von 2-Methylpenten-(4) (I); Cyclohexen (II); Hexen (III) und Styrol (IV) in flüssigem Schwefeldioxyd unterhalb -20°C studiert. Mit tert.-Butylhydroperoxyd oder Perlaürinsäure entstehen aus I, II und III Polysulfone. IV liefert kein Copoly-