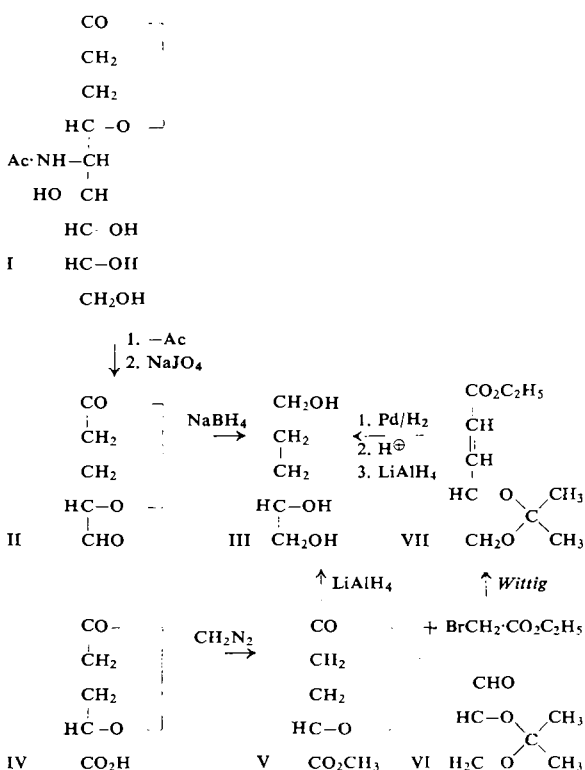


von I zu R(-)-Pentantriol-(1.4.5) hat diese Schlußfolgerung als unrichtig erwiesen. Das Hydroxyl an C-4 ist in den Sialinsäuren nach rechts gerichtet.

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:

