

SrSi (2,52 Å) und BaSi (2,52 Å) oder in den Schichten von CaSi₂ (2,48 Å). Man muß daher eine homöopolare Bindung annehmen. Die kürzesten Abstände Ba–Si betragen 3,39 Å, die Ba–Ba-Abstände 4,38 Å und 4,44 Å. Der kürzeste Si–Si-Abstand zweier Tetraeder ist mit 4,03 Å wesentlich größer als die Abstände im Tetraeder.

Würde man das BaSi₂ als weitgehend ionogen mit Ba²⁺- und Si⁻-Ionen auffassen, dann wäre plausibel, daß das mit Phosphor isoelektronische Si⁻ wie dieser Tetraeder bildet. An der Luft ist BaSi₂ im Vergleich zu Ba₂Si und BaSi verhältnismäßig beständig. Von Säuren wird es rasch zersetzt; dabei entstehen aber keine selbstentzündlichen Silane.

Kristallographische Daten für BaSi₂:

Orthorhombisch – $a = 8,92 \text{ \AA}$, $b = 6,80 \text{ \AA}$, $c = 11,58 \text{ \AA}$
 $\text{d}_{\text{exp.}} = 3,54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\text{d}_x = 3,68 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Raumgruppe D_{2h}¹⁶-Pnma;

4 Ba in 4c mit $x = 0,014$, $y = 0,250$, $z = 0,694$

4 Ba in 4c mit $x = 0,839$, $y = 0,250$, $z = 0,095$

4 Si in 4c mit $x = 0,424$, $y = 0,250$, $z = 0,091$

4 Si in 4c mit $x = 0,205$, $y = 0,250$, $z = 0,969$

8 Si in 8d mit $x = 0,190$, $y = 0,078$, $z = 0,147$

Eingegangen am 8. April 1963 [Z 483]

[1] L. Wöhler u. W. Schuff, Z. anorg. allg. Chem. 209, 33 (1932).

[2] G. Rocktäschel u. A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 316, 231 (1962).

[3] G. Rocktäschel, Dissertation, TH Darmstadt 1962.

[4] E. Hellner, Z. anorg. allg. Chem. 261, 226 (1950).

[5] J. Böhm u. O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. 160, 152 (1927).

Synthese von D-Glucosamin-3-phosphat

Von Prof. Dr. O. Westphal und Dr. R. Stadler [1]

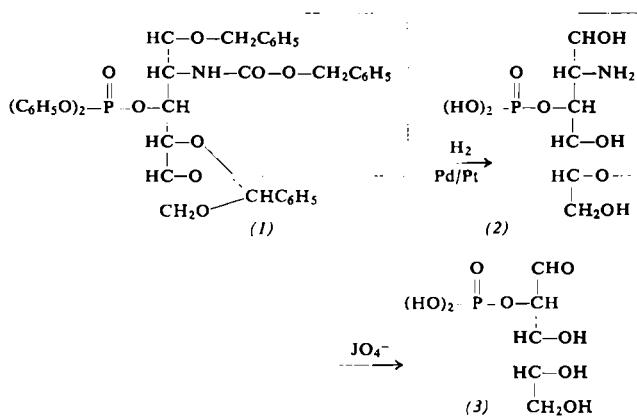
Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.
und Max-Planck-Institut für Immunbiologie,
Freiburg-Zähringen

In der Lipoid-Komponente (Lipoid A) [2] der Lipopolysaccharide gram-negativer Bakterien (Endotoxin-Komplexe) wurde D-Glucosamin-4-phosphat als Baustein identifiziert [3]. Von den Phosphaten des D-Glucosamins war bislang nur das 6-Phosphat bekannt und synthetisiert worden [4]. Wir haben daher Untersuchungen über die Synthese weiterer Glucosamin-phosphate begonnen und zunächst das 3-Phosphat (2) hergestellt.

Benzyl-N-carbobenzoxy-glucosaminid [5] wurde mit Benzaldehyd/ZnCl₂ in Benzyl-N-carbobenzoxy-4,6-benzyliden-glucosaminid übergeführt und dieses mit Diphenylphosphorsäureester-chlorid in Pyridin mit ca. 80 % Ausbeute zu Benzyl-N-carbobenzoxy-3-diphenylphosphoryl-4,6-benzyliden-glucosaminid (1) umgesetzt. Chromatographie an Silicagel mit 2-proz. Methanol in Benzol ergab zwei kristalline Fraktionen: $[\alpha]_D^{20} = +37,5^\circ$ ($\text{Fp} = 98^\circ\text{C}$) und $[\alpha]_D^{20} = -39,0^\circ$ ($\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$) (vornehmlich α - und β -Form).

Ohne Anwendung stärkerer Säure, welche die Phosphorester-Gruppe von C-3 nach C-6 verschiebt, läßt sich (1) lediglich hydrogenolytisch in (2) verwandeln. (1) wurde zunächst in Äthanol bei Zimmertemperatur mit Pd-Mohr hydriert. Dann wurde Wasser bis zu 33 % (Vol.) hinzugefügt und bei 50 °C, schließlich nach Zusatz von Eisessig bis zu einer Konzentration von 40 % bei 60 °C noch 1/2 Std. hydriert. Der Rückstand (roher Glucosamin-3-phosphat-diphenylester) wurde in abs. Äthanol mit Pt-Mohr bei Raumtemperatur hydriert. Glucosamin-3-phosphat (2) konnte durch Chromatographie an Cellulosepulver (Äthanol/Wasser 1:1) gereinigt werden. Wir erhielten (2) in einer Ausbeute von 25–30 %, bez. auf (1). Es wurde in sehr wenig Wasser aufgenommen und die Lösung mit Aceton versetzt. In der Kälte kristallisierte (2) in Nadeln vom Fp ca. 180 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +70 \pm 5^\circ$ ($c = 0,03$ in H₂O), keine Mutarotation.

Durch Acetylierung in Pyridin/Acetanhydrid erhielten wir in guter Ausbeute das schön kristallisierende Tetraacetat vom Fp 148–150 ° (aus Äthanol/Äther).



(2) erwies sich bei der Hochspannungs-Elektrophorese auf Papier zwischen pH = 3 und 8 als einheitlich und von Glucosamin-6-phosphat verschieden. Beim Abbau von (2) mit Perjodat [6] entstand D-Arabinose-2-phosphat (3), das sich papierchromatographisch (Äthanol/Wasser/Essigsäure 80:15:5) und in der Hochspannungs-Elektrophorese wie das Abbauprodukt aus D-Glucose-3-phosphat [7] verhielt und von D-Arabinose-3-phosphat (erhalten durch Perjodataabbau von D-Glucose-4-phosphat [7]) sowie von Arabinose-5-phosphat verschieden ist [3]. Im Elson-Morgan-Test gibt (2) eine wesentlich geringere Farbreaktion als freies Glucosamin (nur ca. 30 %; der Farbwert nimmt bei der Hydrolyse zu).

Lambert und Zilliken [8] haben, unabhängig von uns, (2) auf ähnlichem Weg synthetisiert.

Eingegangen am 24. April 1963 [Z 488]

[1] Auszug aus der Dissertation von R. Stadler, Universität Freiburg, 1962.

[2] Siehe z. B. O. Westphal, Ann. Inst. Pasteur 98, 789 (1960).

[3] A. Nowotny, A. Closse, O. Lüderitz u. O. Westphal, unveröffentlicht; siehe A. Closse, Dissertation, Universität Freiburg, 1960.

[4] F. Maley u. H. A. Lardy, J. Amer. chem. Soc. 78, 1393 (1956).

[5] K. Heyns u. H. Paulsen, Chem. Ber. 88, 188 (1955).

[6] R. Jeanloz u. E. Forchielli, Helv. chim. Acta 33, 1690 (1950).

[7] P. Szabo u. L. Szabo, J. chem. Soc. (London) 1960, 3765.

[8] R. Lambert u. F. Zilliken, Chem. Ber. (1963), im Druck.

Die Konstitution des sog. Tetraphenylpentatetraens [1]

Von Prof. Dr. Richard Kuhn und Bernhard Schulz

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Heidelberg, Institut für Chemie

Auf verschiedenen Wegen ist ein gelber Kohlenwasserstoff erhalten worden, dem die Struktur (1) zugeschrieben wurde [2, 3]. Wir fanden, daß der Kohlenwasserstoff auch aus (2) [4] mit Bromsuccinimid oder mit Dibrom-dimethyl-hydantoin und anschließender Behandlung mit Pyridin entsteht (Ausbeute ca. 15 %). Danach hat, in Übereinstimmung mit NMR-Spektrum, Molekulargewichtsbestimmungen und weiteren Ergebnissen, das sog. Pentatetraen die Konstitution (3) des Tetra-(β,β -diphenylvinyl)-äthylen:

