

Der Intrinsic Factor, ein Glykoprotein der menschlichen Magenschleimhaut, enthält N-Acetyl-neuraminsäure, die den biologisch wirksamen Proteanteil dieser Moleköl vor dem Angriff des Trypsins im Verdauungskanal schützt (Untersuchungen mit *W. Pribilla*). Nach Abspaltung der N-Acetyl-neuraminsäure mit Neuraminidase wird der Intrinsic Factor durch Trypsin angegriffen und verliert seine die Resorption des Vitamins B₁₂ im Darm fördernde Wirkung. Der Schutz gegen Trypsin lässt sich auch erreichen, wenn die N-Acetyl-neuraminsäure im Intrinsic Factor durch den Kationenaustauscher Polyacrylsäurevinylpyrrolidon ersetzt wird.

[VB 904]

Neuere Ergebnisse aus der Phosphor-Chemie

Marianne Baudler, Köln

GDCh-Ortsverband Frankfurt, am 17. Dezember 1964

Zur Gewinnung höherer Phosphorwasserstoffe (Phosphane) wurde eine Apparatur entwickelt, mit der durch schonende Hydrolyse von Calciumphosphid in einigen Tagen 150 ml flüssiges Rohphosphan gewonnen werden können, das bei -78 °C merkliche Mengen fester weißer Produkte enthält. Nach dem Abdestillieren des P₂H₄ bleibt ein blaßgelber, viscoser, bei Raumtemperatur zersetlicher Rückstand, der aus einem Gemisch höherer Phosphane besteht: Gaschromatographisch sind neben P₂H₄ fünf Verbindungen nachzuweisen, die zu den homologen Reihen der kettenförmigen Phosphane P_nH_{n+2} und der cyclischen Phosphane P_nH_n gehören.

Für die Analyse von Gemischen von Mono-, Di- und Triphosphorsäuren mit unterschiedlicher Oxydationsstufe des Phosphors ist die Dünnschichtchromatographie an Cellulosepulver vorteilhafter als die Papierchromatographie. Mit einem schwach sauren und anschließend einem ammoniakalischen Fließmittel gelingt eine zweidimensionale Trennung der Säuren nach der Zahl ihrer Phosphoratome in drei isolierte Äste [*]. Im ammoniakalischen System ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen R_f-Wert und Struktur der Säuren:

1. Mit steigender Zahl der Phosphoratome nimmt der R_f-Wert ab.
2. Mit steigender Oxydationsstufe nimmt der R_f-Wert ab.
3. Bei gleicher Bruttozusammensetzung [z. B. P(II)-P(IV)- und P(III)-O-P(III)-Säuren] liegt der R_f-Wert von Säuren mit P—O—P-Bindung wesentlich höher als der isomerer Säuren mit P—P-Bindung. Auch beim Übergang einer Säure mit P—P-Bindung zu der entsprechenden sauerstoffreicherem P—O—P-Säure [z. B. P(II)-P(IV) → P(III)-O-P(V) oder P(IV)-P(IV) → P(V)-O-P(V)] nimmt der R_f-Wert zu.

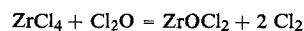
Die UV-Absorptionen der wässrigen Säurelösungen liegen so kurzwellig, daß nur der langwellige Anstieg der Banden zu beobachten ist (bei etwa 45·10³ cm⁻¹). Die Extinktionskoeffizienten der Säuren mit P—P-Gerüst sind stets größer als die der isomeren Säuren mit P—O—P-Skelett. Sie nehmen mit der Zahl der P—H-Bindungen stark zu.

[VB 900]

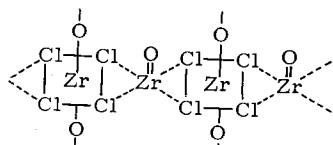
[*] Ast I umfaßt die Monosäuren; Ast II umfaßt die Disäuren; zu Ast III gehören die P(IV)-P(III)-P(IV)-, P(III)-O-P(IV)-P(IV)- und P(III)-O-P(V)-O-P(V)-Säuren.

RUNDSCHEAUS

Die Darstellung von wasserfreiem Zirkonium(IV)-oxydchlorid gelang K. Dehnicke und K. U. Meyer durch Umsetzung äquivalenter Mengen Cl₂O und ZrCl₄ in CCl₄ bei -15 °C.



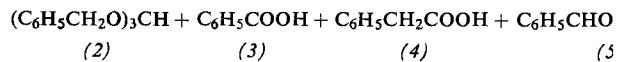
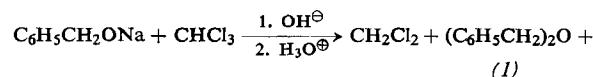
Wasserfreies ZrOCl₂ ist eine weiße, sehr hygrokopische, kristalline, bis 250 °C beständige, feste Substanz. Es bildet leicht Additionsverbindungen mit POCl₃ und Pyridin. Die Hydrolyse ergibt nur zu einem Teil ZrOCl₂·8 H₂O; der Rest ist ZrO₂·aq. Ab 250 °C beobachtet man langsame Zersetzung unter Abspaltung von ZrCl₄. Für die Struktur von ZrOCl₂



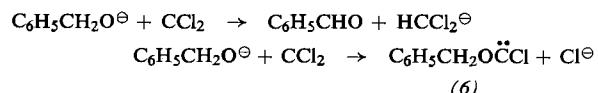
schlagen die Autoren eine Anordnung aus ZrO²⁺-Ionen und über Sauerstoffbrücken miteinander verknüpften ZrOCl₂²⁻-Ionen vor. / Z. anorg. allg. Chem. 331, 121 (1964) / -La.

[Rd 186]

Über eine Alkoxyd-Oxydation durch Hydrid-Übertragung auf Dichlorcarben und über Gruppenwanderungen bei Carbenreaktionen berichtet J. A. Landgrebe. Reaktion von CHCl₃ mit einer benzylalkoholischen Lösung von Na-Benzylat unter Argon (stark exotherm!) und anschließende Verseifung mit wässriger NaOH geben Dibenzyläther (1) (24,8–44,3%), Benzylorthoformiat (2) (15,4–44,3%), Benzoesäure (3), Phenylessigsäure (4), Mandelsäure (5), eine nichtidentifizierte Säure und Methylenechlorid.



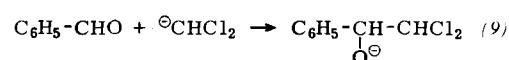
Nach der Bildung des Carbens laufen wahrscheinlich zwei Reaktionen ab: Hydrid-Entzug aus dem Alkoxyd durch Dichlorcarben und Entfernung von Chlorid aus Dichlorcarben durch Alkoxyd:



Unter den gewählten Bedingungen erleidet Benzaldehyd eine Tischtschenko-Reaktion zu Benzoesäurebenzylester (isoliert als Benzoesäure). Na- α -Phenyläthoxyd liefert mit CHCl₃ Methylenchlorid, Diphenyläther, Acetophenon, Hydratropasäure (7) und Atrolactinsäure (8). Es wird ein intermedäres Halogenalkoxycarbon, z. B. (6), angenommen, das wahrscheinlich über ein kurzlebiges Isocarboxonium-Ion ROC[⊕] in das Carbonium-Ion R[⊕] übergeht, das die beobachteten



Verbindungen gibt. Die Bildung der Säuren (4) und (7) läßt sich durch Wanderung einer Benzyl- oder α -Phenyläthyl-Gruppe von O zu C des Ions ROC[⊕] oder durch Umlagerung des Carbens RO $\ddot{\text{C}}$ X zum Säurechlorid RCOX deuten. Die Bildung der Säuren (5) und (8) kann durch Einwirkung des Methylenchlorid-Anions (entstanden durch Hydrid-Entzug)



auf die Carbonyl-Gruppe über ein Anion des Typs (9) erklärt werden. / Tetrahedron Letters 1965, 105 / -Ma. [Rd 199]