

12-stdg. Kochen in Benzol mit 1 Moläquiv. 1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucosamin unverändert zurückgewonnen. Ein trisubstituiertes Guanidin bildet sich nicht.

Bei der Bildung von (2) entsteht N-(1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl)-N'-(p-tolyl)-harnstoff als Nebenprodukt.

Die Entschwefelung von N-(1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl)-N'-hydroxy-N'-cyclohexylthioharnstoff [1] ergab in 90-proz. Ausbeute das Carbodiimid (3) und elementaren Schwefel. Intermediär gebildetes Carbodiimid-N-oxyd scheint danach nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zu oxydieren [4]. N-(1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl)-N'-phenylthiosemicarbazid läßt sich mit HgO nicht zu einem Aminocarbodiimid entschweifeln.

Eingegangen am 18. März 1965 [Z 939]

[1] J. C. Jochims u. A. Seeliger, Tetrahedron, im Druck.

[2] J. C. Jochims, Chem. Ber., im Druck.

[3] Das analoge Bis-(tetraacetyl- $\beta$ -D-glucos-1-yl)-carbodiimid wurde kürzlich beschrieben: A. Messmer, J. Pintér u. F. Szegő, Angew. Chem. 76, 227 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

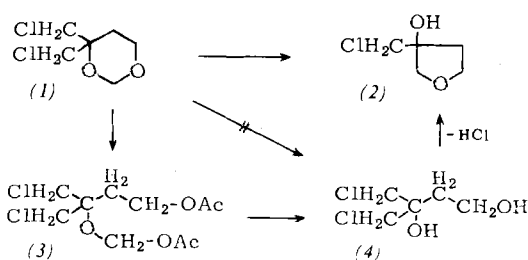
[4] E. Schmidt u. M. Seefelder, Liebigs Ann. Chem. 571, 83 (1950).

## Synthese und Polymerisation von 1.5-Dioxaspiro[2.4]heptan

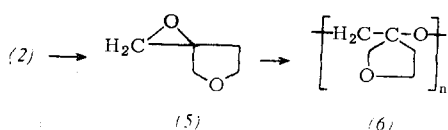
Von Dr. E. Steinger

Battelle-Institut, Frankfurt/Main

Erhitzt man 4.4-Bis-(chlormethyl)-m-dioxan (1) [1] mit 5 Gew.-% konz.  $H_2SO_4$  in Äthanol im Bombenrohr auf 120°C (5 Std.), so entsteht mit 73% Ausbeute 3-Chlormethyl-3-hydroxytetrahydrofuran (2),  $K_p = 109,5^\circ C$ ,  $n_D^{20} = 1,4868$ . Ein anderer Weg zur Synthese von (2) besteht in der Umsetzung von (1) mit Essigsäureanhydrid (Molverhältnis 1:7 in Gegenwart von 10 Gew.-% konz.  $H_2SO_4$  bezogen auf (1), 2 Std. 100°C, Zusatz von Natriumacetat, Filtrieren und Destillieren) zum 3.3-Bis-(chlormethyl)-1.5-diacetoxy-2-oxapentanon (3),  $K_p = 135-137^\circ C/0,9$  Torr, Ausbeute 83%. Dieses gibt bei der Alkoholyse (12 Std. Rückfluß in überschüssigem Äthanol unter Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure) 4-Chlor-3-chlormethylbutan-1.3-diol (4),  $K_p = 90^\circ C/10^{-3}$  Torr (Molekulardestillation), Ausbeute 76%, das beim Erhitzen auf 160°C quantitativ in (2) übergeht. Es war nicht möglich, (4) direkt aus (1) zu erhalten.



Aus (2) erhält man mit NaOH oder Na-tert.-butylat (Molverhältnis 1:1,1) in Äther bei 20–30°C mit über 80% Ausbeute 1.5-Dioxaspiro[2.4]heptan (5),  $K_p = 46^\circ C/14$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4423$ . Mit den bei der Epoxyd-Polymerisation üblichen Katalysatoren [z.B.  $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ ] polymerisiert (5) in  $CH_2Cl_2$  zu einem Polyglykol (6), das je nach Molekulargewicht ein viscoses Öl oder ein niedrig schmelzendes Harz ist.



Die Verbindung (5) kann auch mit Äthylenoxyd oder Propylenoxyd copolymerisiert werden.

Eingegangen am 23. März 1965 [Z 957]

[1] Die Verbindung (1) erhält man aus 3-Chlor-2-chlormethylpropen und Formaldehyd (Molverhältnis 1:3) in 80-proz.  $H_2SO_4$  nach einer Prins-Reaktion [2] mit 68% Ausbeute;  $K_p = 120^\circ C/12$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4927$ . Dabei entsteht 3-Chlor-4-chlormethyl-4-hydroxytetrahydrofuran ( $F_p = 104,5^\circ C$ ) mit 11% Ausbeute als Nebenprodukt.

[2] E. Arundale u. C. L. Mikeska, Chem. Rev. 51, 505 (1952).

## Nachweis von atomarem Schwefel und von Phenylphosphiniden (Ph-P:) in Lösung

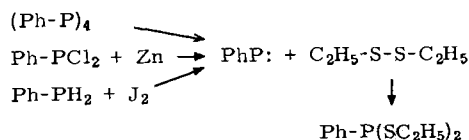
Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt und cand. chem. Ch. Osterroht

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

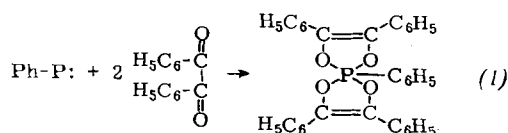
Auf der Suche nach Elektronenzuständen bei Elementen der zweiten Periode, die denen der Carbene und Imene (Nitrene, Azene) entsprechen, wiesen wir atomaren (elektrophilen) Schwefel und Phenylphosphiniden (Ph-P:) in Lösung nach:

Atomarer Schwefel [1] in Lösung entsteht bei der photochemischen Bildung von Isonitrilen [2] aus Senfölen mit Licht der Wellenlänge 254 m $\mu$  und ließ sich durch Addition an Cyclohexen zu Cyclohexen-episulfid nachweisen.

Phenylphosphiniden [3] entsteht beim Erhitzen von Tetraphenylcyclotetraphosphin auf  $> 160^\circ C$ , aus Phenylchlorphosphin und Zinkstaub bei 25°C und bei der Oxydation von Phenylphosphin mit Jod in Gegenwart von Triäthylamin. Es wurde durch Einlagerung in die  $p_\pi-d_\pi$ -Doppelbindungen von Disulfiden unter Bildung von Phenylthiophosphonigsäureestern abgefangen. Die Reaktion hat ihr Analogon in der Bildung von Mercaptalen bei der Reaktion von Methylenen mit Disulfiden [4].



Phenylphosphiniden aus Phenylchlorphosphin reagiert mit Benzil zum 1.1'-Spirobis-(phosphadioxol) (1)



Beispiel: 9 g Phenylchlorphosphin, 10 ml Tetrahydrofuran, 50 ml Diäthyl-disulfid und 4 g Zinkstaub werden 2 Std. bei 25°C gerührt. Nach dem Ausschütteln mit Wasser erhält man bei der Destillation der organischen Phase 7 g Phenylthiophosphonigsäure-diäthylester.

Eingegangen am 23. März 1965 [Z 946]

[1] Bildung atomaren Schwefels im Gaszustand bei der Bestrahlung von COS: A. R. Knight, O. P. Strausz u. H. E. Gunning, J. Amer. chem. Soc. 85, 2349 (1963).

[2] U. Schmidt u. K. H. Kabitzke, Angew. Chem. 76, 687 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 641 (1964).

[3] Über vergebliche Versuche, Ph-P: durch Addition an Olefine, Diene und Tolan nachzuweisen, vgl. Wm. Henderson, M. Epstein u. F. S. Seichter, J. Amer. chem. Soc. 85, 2462 (1963), Fußnote 10).

[4] A. Schönberg, O. Schütz u. J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 440 (1929).