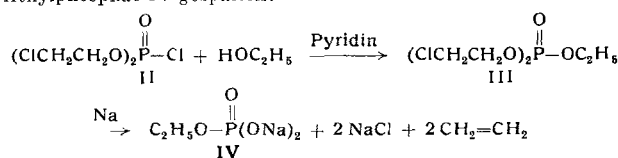




hitzen mit der ber. Menge Na (nicht Zn) in siedendem Dioxan zu Äthylphosphat IV gespalten:



Das Äthylphosphat wird in guter Ausbeute über das schwerlösliche Ca- oder Ba-Salz rein erhalten. In der Mutterlauge läßt sich papierchromatographisch ein stärker lipophiles Phosphat nachweisen; es handelt sich wahrscheinlich um das Produkt der Wurtz-schen Synthese. In ähnlicher Weise konnten auch andere aliphatische Phosphorsäureester erhalten werden.

Eingegangen am 24. Juni 1960 [Z 974]

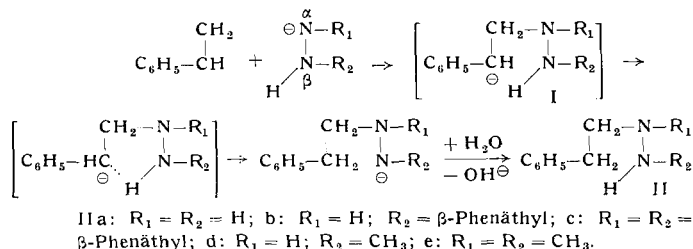
<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 182 [1958]; siehe auch C. A. Grob u. W. Baumann, Helv. chim. Acta 38, 594 [1955]; Experientia 13, 126 [1957]; E. D. Amstutz, J. org. Chemistry 9, 310 [1944].

## Addition von Metallhydraziden an Styrol und Tolan

Von Priv.-Doz. Dr. T. H. KAUFFMANN,  
Dipl.-Chem. H. HENKLER, Dipl.-Ing. CH. KÖSEL,  
Dipl.-Chem. W. SCHOENECK und cand. chem. Dieter WOLF  
Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

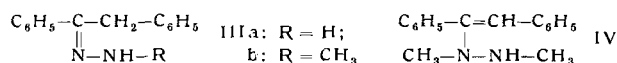
Durch Eintropfen von Styrol in eine Suspension von Natriumhydrazid in Diäthyläther und Hydrazin<sup>1)</sup> bei 0 °C und anschließende Hydrolyse wurde das bekannte<sup>2)</sup> β-Phenäthylhydrazin (IIa) in 51-proz. Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukt entstand die Base IIb<sup>3)</sup> (Hydrochlorid: Fp 135–136 °C), deren symmetrische Struktur durch Oxydation zur Azoverbindung<sup>3)</sup> (Fp 59 bis 60 °C) bewiesen wurde. Tropft man umgekehrt wasserfreies Hydrazin in eine Suspension von Natriumamid in Styrol und hydrolysiert, so entsteht das doppelt substituierte Hydrazin IIb als Hauptprodukt (82 %) neben dem trisubstituierten Hydrazin IIc<sup>3)</sup> (12 %; Phenylsenfölderivat: Fp 133–134 °C). Die Basen IIa–c wurden auch mit Kaliumhydrazid<sup>3,4)</sup> erhalten.

Wir führen die überraschend leichte Hydrazid-Addition sowie das Ausbleiben einer Polymerisation darauf zurück, daß die im Primärradikal I am Kohlenstoff auftretende negative Ladung durch Wasserstoff-Verschiebung auf den β-Hydrazinstickstoff übertragen wird, wodurch sich das Addukt stabilisiert.



Dem entspricht, daß Natrium-methylhydrazid und Natrium-N,N'-dimethylhydrazid, deren Anionen wie das Hydrazid-Ion am β-Stickstoff ein Wasserstoffatom tragen, sich bei 0 °C ebenfalls rasch an Styrol addieren unter Bildung der Natriumsalze von II d<sup>3)</sup> bzw. II e<sup>3)</sup> (Ausbeuten: ~ 70 %; Pikrate: Fp 123 °C bzw. 76 °C), während Natrium-N,N'-dimethylhydrazid und Natrium-trimethylhydrazid nicht angelagert werden.

Durch Umsetzen von Tolan (CC-Dreifachbindung) mit den Natriumsalzen des Hydrazins, Methylhydrazins bzw. N,N'-Dimethylhydrazins in Äther bei 0 °C und anschließende Hydrolyse wurden das bereits bekannte<sup>5)</sup> Hydrazon IIIa in guter und die unbeständigen Verbindungen IIIb<sup>3)</sup> bzw. IV<sup>3)</sup> (Pikrate: Fp 133 °C bzw. 198 °C) in mäßiger Ausbeute erhalten. Natrium-N,N'-dimethylhydrazid und Natrium-trimethylhydrazid reagierten selbst bei 50 °C nicht.



Natrium-phenylhydrazid reagierte bei 60 °C weder mit Styrol noch mit Tolan.

Eingegangen am 9. September 1960 [Z 969]

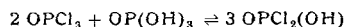
<sup>1)</sup> Hydrazin erhöht die Löslichkeit des Natriumhydrazids, ist jedoch für dessen Anlagerung an Styrol bei 0 °C nicht erforderlich. — <sup>2)</sup> E. Votoček u. O. Leminger, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 4, 271 [1932]. — <sup>3)</sup> Anscheinend noch nicht beschrieben. — <sup>4)</sup> Hochexplosiv; durch Eintragen von Kaliumamid in wasserfreies Hydrazin dargestellt. — <sup>5)</sup> Th. Curtius u. A. Blumer, J. prakt. Chem. [2] 52, 136 [1895].

## Zur Kenntnis der Dichlorphosphorsäure

Von Dr. E. FLUCK\*)

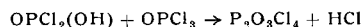
Anorg.-Chem. Institut der Universität Heidelberg

Dichlorphosphorsäure kann entweder durch Hydrolyse von Phosphoroxyltrichlorid<sup>1,2)</sup> oder durch partielle Hydrolyse von Diphosphorsäuretetrachlorid<sup>3)</sup> erhalten werden. In besonders einfacher Weise kann man zu Dichlorphosphorsäure durch eine Ligandenaustauschreaktion zwischen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und OPCI<sub>3</sub> gelangen<sup>4)</sup>. Bei höherer Temperatur stellt sich sehr rasch ein Gleichgewicht ein:

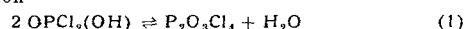


Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen bildet sich Dichlorphosphorsäure mit einer Ausbeute von ca. 93 %.

Aus OPCI<sub>2</sub>(OH) kann man leicht das Anhydrid der Dichlorphosphorsäure, das Diphosphorsäure-tetrachlorid, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> gewinnen. Tropft man 93-proz. Dichlorphosphorsäure in überschüssiges OPCI<sub>3</sub> ein, so läßt sich nach dem Abdestillieren des Säurechlorids im Rückstand das gebildete P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> durch rasche Destillation isolieren:

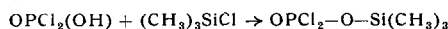


Die Ausbeute beträgt, wenn man das Diphosphorsäure-tetrachlorid durch mehrfaches Fraktionieren sorgfältig reinigt, etwa 34 %. Die Bildung von P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> ist sicher teilweise auf eine Kondensationsreaktion



zurückzuführen, was dadurch deutlich wird, daß man an Stelle von OPCI<sub>3</sub> auch OSCI<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>SCI<sub>2</sub> mit Dichlorphosphorsäure umsetzen kann. Die Ausbeute beträgt in diesen Fällen, bezogen auf Gleichung (1) 15 bis 19 %. Das Gleichgewicht wird durch das als wasserentziehendes Mittel wirkende Säurechlorid nach rechts verschoben.

Analog den Reaktionen des Chlorids der Schwefelsäure<sup>5)</sup> setzt sich OPCI<sub>2</sub>(OH) mit Trimethylchlorsilan um:



Die Ausbeute an Trimethylsilylester der Dichlorphosphorsäure<sup>6)</sup> (Kp<sub>2</sub> 58 °C; d<sub>25</sub> = 1,22 g/cm<sup>3</sup>) beträgt ca. 90 %.

Bei der Ammonolyse der Dichlorphosphorsäure mit flüssigem Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der Diamidophosphorsäure, NH<sub>4</sub>OPO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Die früher beobachtete Bildung dieses Salzes aus P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sup>7)</sup> zeigt wiederum, daß bei vorsichtiger Hydrolyse von P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> zunächst die P—O—P-Bindung gesprengt wird. Aus dem gebildeten Cl<sub>2</sub>PO(OH) entsteht dann durch Ammonolyse NH<sub>4</sub>OPO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Eingegangen am 15. August 1960 [Z 970]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — <sup>1)</sup> H. Meerwein u. K. Bodendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1952 [1929]. — <sup>2)</sup> J. Goubeau u. P. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 294, 224 [1958]; Z. physik. Chem. 14, 49 [1958]. — <sup>3)</sup> H. Grunze u. E. Thilo, Angew. Chem. 70, 73 [1958]; H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 298, 152 [1959]. — <sup>4)</sup> J. R. Van Wazer u. E. Fluck, J. Amer. chem. Soc. 81, 6360 [1959]. — <sup>5)</sup> M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 657 [1958]. — <sup>6)</sup> J. Fertig u. W. Gerrard, Chem. and Ind. 1956, 83; M. Becke-Goehring u. G. Wunsch, Liebigs Ann. Chem. 618, 43 [1958]; M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 553 [1959]. — <sup>7)</sup> M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 90, 151 [1957].

## Die Biosynthese der Folsäure

Von Priv.-Doz. Dr. L. JAENICKE und Dr. PH. C. CHAN

Chemisches Laboratorium der Universität München,  
Institut für Biochemie

Die Biosynthese der Folsäure (Pteroylglutaminsäure, III, R = NH—CH(COOH)—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—COOH) aus einer Tetrahydropterin- und einer p-Aminobenzoessäure-Vorstufe<sup>1)</sup> wurde von T. Shiota<sup>2)</sup> und G. M. Brown<sup>3)</sup> beschrieben. Ein detaillierter Mechanismus konnte den bisher bekannten Versuchen nicht entnommen werden. Wir fanden, daß 6-Hydroxymethyl-2-amino-4-hydroxy-dihydropterin (I, R = CH<sub>2</sub>OH) als Vorstufe der Folsäure am wirksamsten ist.

Bei der enzymatischen Kondensation mit p-Aminobenzoylglutaminsäure entsteht Dihydrofolsäure, die mikrobiologisch im Wachstumstest mit *S. faecalis*<sup>4)</sup> und — nach der TPN-abhängigen Reduktion<sup>5)</sup> zu 5,6,7,8-Tetrahydrofolsäure — enzymatisch im Transformylase-Test nachgewiesen werden kann. Das beteiligte Enzymsystem ist im löslichen Überstand kohle-behandelter und dialysierter Extrakte von u.a. Bäckerhefe, *Escherichia coli* B (Cooks Stamm), *Corynebacterium spec.*<sup>6)</sup> enthalten und kann durch Ammoniumsulfat-Fraktionierung (40 bis 60 % Sättigung) auf das

