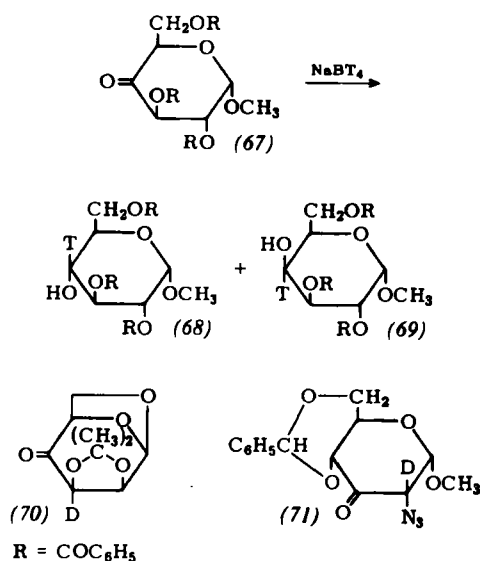


zu einem Gemisch der tritiummarkierten Zucker (68) und (69), aus dem man durch Entbenzoylierung und saure Hydrolyse ein Gemisch von [4T]-D-Glucose und [4T]-D-Galaktose erhält [81].

Horton und Jewell [61] deuterierten 1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-lyxo-hexopyranos-4-ulose (35)



[81] O. Gabriel, Carbohydrate Res. 6, 319 (1968).

spezifisch nach den Regeln der sterisch kontrollierten basenkatalysierten Enolisierung. Das Keton wird mit NaOD in D₂O rasch an C-3 ohne Konfigurationswechsel deuteriert. Die Ringspannung des Tricyclus verhindert die Bildung eines 4,5-Enols und so den Austausch von H-5. Die Konfigurationsretention an C-3 war zu erwarten, da Isopropylidenverbindungen cis-ständiger Hydroxygruppen (70) thermodynamisch stabiler sind als die trans-Verbindungen.

Die Reduktion der Ketone (35) oder (70) führt zu Derivaten der D-Talose, die in 3- oder 4-Stellung oder in beiden Positionen deuteriert sind. Aus α -Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-D-ribo-hexopyranosid-3-ulose erhält man [11] über eine säurekatalysierte Enolisierung das an C-2 deuterierte Azidoketon (71). Diese Verbindung kann für Synthesen markierter Aminozucker von Bedeutung sein.

Ich danke meinen Mitarbeitern M. C. Cook, M. J. How, D. Portsmouth, A. Husain, J. G. H. Bryan und Fräulein P. A. Gent für ihre Untersuchungen über Keto- und Aminozucker. Den Professoren M. Stacey und B. Lindberg sowie Dr. O. Theander danke ich für ihr stetiges Interesse an diesen Arbeiten.

Eingegangen am 8. Juli 1968 [A 699]

ZUSCHRIFTEN

Reaktion von Silbercyanat mit Cyanchlorid

Von E. Mayer und K. Kleboth [*]

Silbercyanat reagiert mit Cyanchlorid im Überschuß bei Raumtemperatur im Bombenrohr quantitativ unter Bildung von Silberchlorid und einer gelben, polymeren Verbindung.

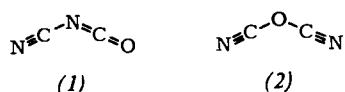


Die Umsetzung verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam und ist erst nach Wochen beendet; ihr Fortgang läßt sich leicht IR-spektroskopisch verfolgen. Nach Abpumpen des überschüssigen ClCN bleiben das bei Raumtemperatur nicht flüchtige Produkt $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_x$ und AgCl zurück.

Das gelbe Reaktionsprodukt ist sehr hydrolyseempfindlich; mit Wasser bildet sich unter Gasentwicklung Cyanat. Das IR-Spektrum des Polymeren zeigt die für $\text{C}\equiv\text{N}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen charakteristischen Banden bei 2275 und 1770 cm^{-1} .

Etwa 80% des Polymeren lassen sich im Vakuum (10^{-2} Torr) bei ca. 140°C depolymerisieren. Bei geringem Druck kann ein Gas in einer Vakuumapparatur transportiert und in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff kondensiert werden. Beim Erwärmen des Kondensates tritt bereits bei tiefer Temperatur Polymerisation ein und es bildet sich wieder eine gelbe, nicht-flüchtige Substanz, deren IR-Spektrum identisch ist mit dem von $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_x$.

Im Massenspektrum des beim Polymerenabbau entstehenden Gases werden $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}^+$ ($m/e = 68$, 100%; Molekülion) und CN_2^+ ($m/e = 40$, 75%) gefunden. Für ein $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ -Molekül kommen am ehesten die Strukturen (1) (Cyanisocyanat) und (2) (Dicyanoxid) in Frage, die beide bisher noch unbe-



kannt sind. Aufgrund des Massenspektrums kann nicht entschieden werden, ob (1) oder (2) vorliegt. Die große Intensität der Masse 40 (CN_2^+) läßt sich jedoch besser durch (1) erklären.

Ein IR-Spektrum des Gases bei Raumtemperatur ist wegen seiner großen Polymerisierbarkeit nicht zu erhalten. Das Tieftemperatur-IR-Spektrum (Kondensieren des Gases auf KBr bei -196°C) zeigt Banden bei 2340 st, 2250 sst, 2208 st (Sch), 1458 m, 1080 s, 869 m, 608 st, 561 st, 487 m, 470 s (Sch) und 462 st cm^{-1} . Sowohl die sehr starke Bande bei 2250 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{NCO}$) [1] als auch das Fehlen intensiver Banden im C-O-Valenzschwingungsbereich [2] sprechen für Cyanisocyanat.

Ein Vergleich mit Chlorisocyanat [3] ergibt, daß Substitution von Chlor durch Cyan die Polymerisationsfähigkeit stark erhöht.

Eingegangen am 4. März 1969 [Z 972]

[*] Dr. E. Mayer und Dr. K. Kleboth
Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

[1] P. Reich u. D. Martin, Chem. Ber. 98, 2059 (1965).

[2] Vgl. L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Wiley, New York 1957.

[3] E. Nachbaur u. W. Gottardi, Mh. Chem. 97, 115 (1966).

Selektive oxidative Kupplung von Phenolen mit Silbercarbonat/Celite

Von V. Balogh, M. Fetizon und M. Golfier [*]

Die Reaktion von Phenolen mit den meisten Oxidationsmitteln [1] liefert eine komplizierte Mischung von Chinonen, Dimeren und Polymeren; folglich ist die Ausbeute des gewünschten Produktes häufig gering. So betrugen bei 2,6-Di-