

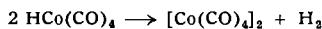
## Zur Kenntnis des Kobaltcarbonylwasserstoffs

Von Prof. Dr. W. HIEBER und Dipl.-Chem. J. SEDLMEIER  
Aus dem Anorganisch-chemischen Institut  
der Technischen Hochschule München

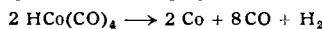
Das Carbonylhydrid des Kobalts,  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ , ist seit seiner Entdeckung<sup>1)</sup> immer wieder eingehend untersucht worden. In zwei Jahrzehnten wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften in unserem Institut weitgehend erforscht. So wurden vor kurzem<sup>2)</sup> im Zusammenhang mit der Messung des Redoxpotentials  $[\text{Co}(\text{CO})_4]/[\text{Co}(\text{CO})_4]$  kinetische Messungen angekündigt. Im Hinblick auf das steigende Interesse, dem der Kobaltcarbonylwasserstoff neuerdings, insbes. in Bezug auf die Oxo-Reaktion begegnet<sup>3)</sup>, sehen wir uns veranlaßt, das Resultat dieser Versuche mitzuteilen, obwohl exakte quantitative Aussagen über den Selbstzerfall des Carbonylhydrids z. Zt. noch unmöglich sind. Auch sind inzwischen von anderer Seite<sup>4)</sup> unseres Erachtens nicht ganz zutreffende Äußerungen hierüber gemacht worden.

Wie mehrfach betont<sup>5)</sup>, zeigt Kobaltcarbonylwasserstoff ein für metastabile Verbindungen typisches Verhalten. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist dementsprechend weitgehend von der Reinheit und von Oberflächeneffekten abhängig. Das Hydrid kann auch in dieser Hinsicht speziell mit dem Tellurwasserstoff verglichen werden. Z. B. läßt sich flüssiger Carbonylwasserstoff u. U. stundenlang bei + 20 °C aufbewahren, bis dann plötzlich, ohne erkennbare Ursache, spontaner Zerfall unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eintritt.

Das gasförmige Hydrid ist in großer Verdünnung auffallend beständig. Es war naheliegend, diese Beständigkeit durch Annahme einer bimolekularen Zerfallsreaktion zu erklären. Diesbezügliche Messungen, bei denen der Druckabfall einer mit  $\text{CO}_2$  verdünnten Hydrid-Menge verfolgt wurde, führten jedoch nur zu schlecht reproduzierbaren Werten. Es zeigte sich immer wieder, wie sehr die Beschaffenheit der Gefäßwände den Zerfall beeinflußt. Nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch die Art der Zersetzung ist von solchen Effekten abhängig. Während sich z. B. an feuchten Glaswänden sehr langsam dimeres Kobaltcarbonyl gemäß



abscheidet, findet an leicht fettigen Stellen häufig spontaner Zerfall unter Bildung eines Kobalt-Spiegels nach



statt. Auch die Entstehung von tetramerem Kobalttricarbonyl konnte beobachtet werden.

Es ist daher verständlich, wenn trotz peinlichster Sorgfalt ziemlich streuende Meßwerte erhalten wurden. Immerhin läßt sich ein monomolekularer Zerfallsmechanismus, der auch schon nach theoretischen Erwägungen unwahrscheinlich ist, mit Sicherheit ausschließen. Die Versuchsdaten führen aber auch bei Zugrundelegung einer Reaktion zweiter Ordnung nur zu unbefriedigenden Resultaten. Die daraus errechneten Geschwindigkeitskonstanten schwanken nämlich zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-2}$  [ $(\text{Mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ]. Diese Werte sind um gut eine Zehnerpotenz höher als die in der erwähnten Arbeit<sup>4)</sup> angegebenen Zahlen. Es ist übrigens noch kein Fall einer heterogenen Zerfallsreaktion eines Gases bekannt, der bimolekular verläuft<sup>6)</sup>. Auf Grund dieser Erfahrungen möchten wir annehmen, daß es sich bei dem Zerfall des Kobaltcarbonylwasserstoffs um einen heterogenen, katalytisch leicht beeinflußbaren Mechanismus komplizierterer Reaktionsordnung handelt.

Die nunmehr vorliegenden physikalisch-chemischen Daten des Carbonylhydrids wie Schmelzpunkt und Dampfdruckkurve<sup>1)</sup>, Dichte, Oberflächenspannung und Parachor<sup>7)</sup>, Löslichkeit in Wasser und Säurestärke<sup>8)</sup>, Redoxpotential<sup>9)</sup> sowie Lichtabsorption<sup>9)</sup> sollen in nächster Zeit durch weitere Messungen, insbes. der Eigenleitfähigkeit, der Refraktion u. a. ergänzt werden.

Eingeg. am 9. Oktober 1953 [Z 87]

- <sup>1)</sup> W. Hieber, F. Mühlbauer u. E. A. Ehmann, Ber. dtsch. Chem. Ges. 65, 1092 (Anm. 12) [1932]; W. Hieber, Z. Elektrochem. 40, 158 [1934]; W. Hieber u. H. Schützen, Z. anorg. allg. Chem. 232, 30 (Anm. 1) [1937].
- <sup>2)</sup> W. Hieber u. W. Hübel, Z. Naturforschg. 7b, 323 [1952].
- <sup>3)</sup> Vgl. z. B. C. Schuster, "Fortschr. d. chem. Forschung"; Springer 1951, Bd. 2, S. 325, 330, 340ff.
- <sup>4)</sup> H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 2717 [1953].
- <sup>5)</sup> W. Hieber u. W. Hübel, Z. Elektrochem. 57, 335 [1953].
- <sup>6)</sup> C. N. Hinshelwood, "Reaktionskinetik gasförmiger Systeme"; Akad. Verlag, Ges. m. b. H., Leipzig 1928.
- <sup>7)</sup> W. Hieber, F. Seel u. H. Schneider, Chem. Ber. 85, 647 [1952].
- <sup>8)</sup> W. Hieber u. W. Hübel, Z. Elektrochem. 57, 235 [1953].
- <sup>9)</sup> W. Hieber u. K.-K. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 270, 49 [1952].

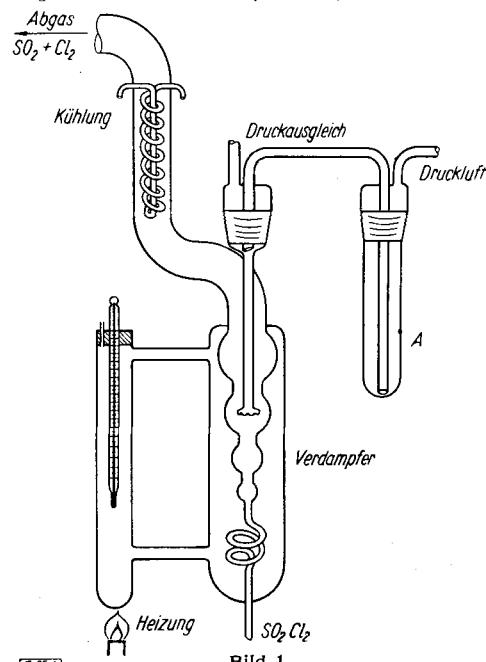
## Zur Katalyse der Bildung von Sulfurylchlorid aus Chlor und flüssigem Schwefeldioxyd

Von Prof. Dr. L. HORNER und Dr. G. PODSCHUS  
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.  
und dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Sulfurylchlorid entsteht der Literatur nach in exothermer Reaktion durch Überleiten eines Gemisches von Schwefeldioxyd und Chlor über Aktivkohle, durch Einleiten dieses Gasgemisches in Campher oder photochemisch. In einer vorläufigen Mitteilung berichten Kroepelin und Mitarbeiter<sup>10)</sup>, daß Amine in Mengen von 1 % und weniger bei Zimmertemperatur die Sulfonylierung unterbrechen und die Bildung von Sulfurylchlorid bewirken. Ähnliche Beobachtungen sind in dem französischen Patent 866835 niedergelegt.

Im Rahmen unserer „Studien zum Ablauf der Substitution“<sup>11)</sup> haben wir tert. Amine mit Chlor in flüssigem Schwefeldioxyd umgesetzt und hierbei die Bildung erheblicher Mengen Sulfurylchlorid beobachtet<sup>12)</sup>. Wir glaubten zunächst hierin eine besondere Leistung der „Durchgangsradikale“<sup>13)</sup> sehen zu dürfen, haben aber dann die Reaktion als eine Zwischenstoffkatalyse charakterisieren können.

1.) Versuchsanordnung: Je 1 mMol der unter 2.) genannten Verbindungen wurde im Gefäß A (s. Bild 1) in einem Mol flüssigem



[Z 85]

Schwefeldioxyd gelöst und bei -60 bis -70 °C 1 Mol Chlor eingeleitet. Hierauf wird A an die Verdampfungsapparatur angeschlossen und die Reaktionsflüssigkeit vorsichtig durch Einbrausen in die Kugelschlange von flüchtigen Anteilen befreit. Nach 3-maligem Umpumpen tritt im allgem. keine Volumenänderung des abtropfenden Sulfurylchlorids mehr ein. Auch bei dieser Operation wurde nach Möglichkeit Licht ausgeschlossen.

2.) Die untersuchten Verbindungen lassen sich in 4 Gruppen einteilen:

- a) Amine, Sulfide, Phosphine und deren Salze. — b) Sauerstoffhaltige Substanzen. — c) Verbindungen, welche in flüssigem Schwefeldioxyd ionogenes Chlor abspalten. — d) Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe und andere organische Salze.

Folgende Verbindungen liefern nach 20 bis 30 min 100 proz. Umsatz<sup>14)</sup>:

zu a): Dimethylaniolin, o-Nitro-dimethylaniolin, p-Nitro-dimethylaniolin, 2,4-Dinitro-dimethylaniolin, 2,4,6-Trinitro-dimethylaniolin (nach 30 min 20 %, nach 24 h 100 %), 2,4,6-Trichlor-Dimethylaniolin, Dimethylmesidin, Anilin, Acetanilid, Pyridin, Chinolidin, Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid (Triton B), N-Aethyl-piperidin, N-Diethyl-piperidiniumchlorid, Thianisol, Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxid,  $\beta$ -Chloräthyl-methyl-sulfid, Tri-(p-Methoxybenzol)-sulfoniumchlorid (13 % — schwer löslich in flüssigem Schwefeldioxyd), Triphenylphosphin.

<sup>10)</sup> Diese Ztschr. 62, 274 [1952].

<sup>11)</sup> 6. Mitt. Liebigs Ann. Chem. 579, 193 [1953].

<sup>12)</sup> Dissertation. G. Podschus, Univers. Frankfurt [1953].

<sup>13)</sup> Zur Definition siehe IV. Mitt., Chem. Ber. 85, 804 [1952].

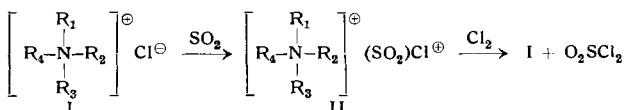
<sup>14)</sup> Geringere Umsätze in Klammern angegeben.

zu b): Diäthyläther, Di-n-butyläther, Aceton, Acetessigsäuremethylester (83), Essigsäure-äthylester (60), Acetylacetone (32), Methanol (29), Campher (26), Benzoyl-aceton (25), Anisol (19); Chlorierungsprodukt fällt aus; Ananthanhydrid (4).

zu c): Triphenyl-chlor-methan, 1,3-Diphenyl-1,3-dichlorpropen (11),

zu d): Cyclohexan (5), Benzol (4), Chlorbenzol (9), Brombenzol (8), Jodbenzol (9), Benzotrichlorid (4), Benzotrifluorid (4), Diphenyl-brom-methan (4), Tetrachlorkohlenstoff (5), Benzoylchlorid (4), Aluminiumchlorid (wasserfrei) (4), Ammoniumchlorid (18; schlecht löslich), Kaliumjodid (18). Der Blindwert liegt bei 4 %.

3.) Chemismus: Der Befund, daß auch quartäre Ammoniumsalze I voll wirksam sind, schließt die Mitbeteiligung des einsamen Elektronenpaars an der Katalyse aus. Wichtig erscheinen in diesem Zusammenhang die Beobachtungen von G. Jander und Mesech<sup>15</sup>), wonach Tetra-alkyl-ammonium-halogenide 1 bzw. 2 Molekülen Schwefeldioxyd anzulagern vermögen.



In der Additionsverbindung II ordnen wir — allerdings ohne experimentellen Beweis — die gebundene Molekel  $\text{SO}_2$  dem Anion zu. Elementares Chlor spaltet dann II in Sulfurylchlorid und liefert I zurück. Damit wird verständlich, daß alle zur Onium-Salzbildung befähigten Systeme als Überträger fungieren können. Der notwendige Chlorwasserstoff wird durch die in jedem Falle primär ablaufende Substitution geliefert. Selbst Ammonchlorid hat trotz seiner geringen Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxyd noch eine deutliche Wirkung.

Vermindert man die Fähigkeit zur Salzbildung — etwa durch Einführung von drei Nitro-Gruppen (2,4,6-Trinitro-dimethyl-anilin), so sinkt die katalytische Wirkung deutlich ab. Nach 24 h ist aber auch in diesem Fall 100 proz. Umsatz erreicht.

Alkohole, Äther, Ester und Ketone leiten — offensichtlich über Onium-Strukturen — die Katalyse der Sulfurylchlorid-Bildung ein. Campher selbst ist nur mäßig wirksam.

Eingeg. am 5. Oktober 1953 [Z 85]

### Synthese von $^{14}\text{C}$ -markiertem L-Arginin

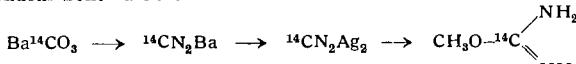
Von Prof. Dr. F. TURBA und A. LEISMANN\*)

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität in Mainz

Im Verlauf von Untersuchungen zur biologischen Proteinsynthese<sup>16</sup>) ergab sich die Notwendigkeit der Bereitstellung  $^{14}\text{C}$ -markierter Aminosäuren und Peptide. Das übliche Verfahren, das relativ geringe experimentelle Ansprüche stellt, besteht in der biologischen Darstellung dieser Stoffe z. B. aus  $^{14}\text{CO}_2$  mittels Grünalgen oder Bakterien<sup>17</sup>) oder aus  $^{14}\text{C}$ -Acetat mittels *Torula*-Hefen<sup>18</sup>) (Hydrolyse der gebildeten  $^{14}\text{C}$ -markierten Proteine). Der Nachteil dieser Methoden ist die Unmöglichkeit der selektiven Markierung der einzelnen C-Atome und der Erhöhung der spezifischen Aktivität auf das notwendige Maß. Auch ist die Ausbeute, bezogen auf  $^{14}\text{C}$ , fast immer unbefriedigend. Bei der chemischen Synthese wird man bestrebt sein, das isotope C-Atom möglichst spät in den Syntheseweg einzuführen, um die Verluste an Aktivität klein zu halten; auch wird man zu vermeiden trachten, entstehende DL-Verbindungen durch mühsame und verlustreiche Operationen in die optisch aktiven Komponenten zerlegen zu müssen.

Deshalb haben wir für die Synthese von  $^{14}\text{C}$ -L-Arginin auf das schon früher von Turba und Schuster<sup>19</sup>) für die DL-Verbindung angegebene Verfahren zurückgegriffen: aus Ornithin, dessen  $\alpha$ -Amino-Gruppe in Form des Kupfer-Komplexes maskiert, dessen  $\delta$ -Amino-Gruppe dagegen frei ist, entsteht durch Umsatz mit O-Methyl-iso-harnstoff das entspr. Guanido-Derivat Arginin fast quantitativ.

$^{14}\text{C}$ -markierten O-Methyl-iso-harnstoff stellten wir nach folgendem Schema her:



<sup>15)</sup> G. Jander: Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag 1949, S. 219.

<sup>\*)</sup> Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeiträge.

<sup>16)</sup> F. Turba u. H. Esser, diese Ztschr. 65, 256 [1953].

<sup>17)</sup> St. E. G. Åquist, Acta chem. Scand. 5, 1031 [1951]; das von diesem Autor angegebene Verfahren für die Darstellung  $^{14}\text{N}$ -markierter Aminosäuren ist auf die Darstellung  $^{14}\text{C}$ -markierter Aminosäuren übertragbar; lohnend ist die Methode nach unseren Erfahrungen für die Gewinnung von  $^{14}\text{C}$ -Glutaminsäure mit Hilfe von *torula utilis*.

<sup>18)</sup> Vgl. J. Badiley, G. Ehrensvärd, R. Johansson, L. Reij, E. Saluste u. R. Stjernholm, Acta chem. Scand. 5, 353 [1951].

<sup>19)</sup> F. Turba u. K. Schuster, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 283, 27 [1948].

Die Ausbeute an  $^{14}\text{C}$  bei dieser Arginin-Synthese beträgt etwa 80 %. Der entscheidende Umsatz geschieht im letzten Schritt. Das aus L-Ornithin entstehende Arginin gehört der natürlichen L-Reihe an und kann ohne weiteres im biologischen Versuch verwendet werden. Die Identität des Produkts wurde durch Vergleich des Papier-Ionopherogramms und des Radioautogramms gesichert (vgl. Bild 1).

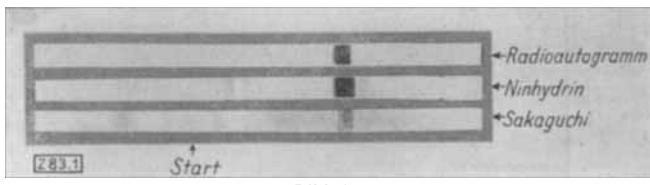


Bild 1

Papierionopherogramm von  $^{14}\text{C}$ -L-Argininhydrochlorid

Versuchsbedingungen: Pyridin-Acetat-Puffer pH 6.5; 40 Volt/cm;  $10^\circ\text{C}$ ; 2 h; Streifen angesprührt mit 1 % Ninhydrin in Butanol, bzw. mit den Sakaguchi-Reagenzien; Radioautogramm auf Röntgenpapier 24 h exponiert.

Versuche: 160 mg Ba  $^{14}\text{CO}_3$  mit einer Aktivität von 1 mC (bezogen über das Isotopenlabor der medizin. Forschungsanstalt Göttingen) wurden über  $^{14}\text{CO}_2$  in reines Bariumcarbonat überführt, getrocknet, bei 800 °C (Kontrolle durch Thermoelement in Quarzkapillare) im Ammoniakstrom 6 h erhitzt<sup>20</sup>), das Reaktionsprodukt in verd. Essigsäure gelöst und mit einem Überschuß an Silbernitrat und Ammoniak das Silbercyanamid quantitativ gefällt. Das vollkommen trockene Produkt blieb mit 0,65 cm<sup>3</sup> absolut-methanolischer Salzsäure (in 4,57 g Methanol wurde trockener Chlorwasserstoff bis zur Gewichtszunahme auf 6,02 g eingeleitet) 14 Tage im Dunkeln stehen. Danach wurde der Niederschlag abzentrifugiert und unter Feuchtigkeitsausschluß mit abs. Methanol gewaschen. Aus den vereinigten Lösungen kristallisierte O-Methyl-iso-Harnstoff in denbenen Kristallen (74,5 mg).

Die mit 17,3 mg Natrium in absolut. Methanol in Freiheit gesetzte Base wurde (nach Abzentrifugieren des ausgeschiedenen Natriumchlorids) mit 161 mg Ornithin-Kupferchlorid<sup>21</sup>) in wenig Wasser umgesetzt, O-Methyl-iso-harnstoffbase aus 21 mg inaktiven Hydrochlorids sofort und aus 50 mg des inaktiven Hydrochlorids nach 24 h zugesetzt, nach 48 h die Lösung kongosauer gemacht, mit Schwefelwasserstoff von Kupfer-Ionen befreit, eingeeignet und mit 500 mg Flaviansäure aus heißer Lösung das  $^{14}\text{C}$ -L-Argininflavianat quantitativ gefällt. Nach Erhitzen der abzentrifugierten schön goldgelb glitzernden Blättchen mit wenig Wasser und darauffolgendem 12 h Stehen in Eis wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet; 230 mg; 6,6-10<sup>6</sup> Schläge/min/mg.

$^{14}\text{C}$ -L-Argininhydrochlorid erhielten wir nach Lösen des Flavianats in heißer verd. Salzsäure und Ausschütteln mit Amylalkohol: Benzol (1:1) durch Einengen der farblosen wäßrigen Lösung.

Eingeg. am 21. September 1953 [Z 83]

### Isolierung von Isochlorin-e-kupferkomplex als Hauptkomponente der Chlorophyllprodukte des Handels

Von Priv.-Doz. Dr. H. Frhr. v. DOBENECK, München

Seit Beginn der „Chlorophyll-Welle“ haben wir uns mit allen einschlägigen Fragen beschäftigt. Über die Geschichte ihres Entstehens und ihren Verlauf, die industriellen Gewinnungsmethoden, die Desodorierungsteste und den Einfluß von Chlorophyll-Derivaten auf Mikroorganismen beabsichtigen wir demnächst ausführlich zu publizieren.

Als analytisches Verfahren zur Gehaltsbestimmung wird die NNR-Methode<sup>22</sup>) verwendet, nach welcher die Chlorin-Komplexe in schwach alkalischer Lösung spektrophotometrisch bestimmt werden. Der Hauptnachteil dieser Methode beruht darin, daß in dem gemessenen Bereich und dem verwendeten pH eine Unterscheidung der verschiedenen auftretenden Chlorin-Komplexe nicht möglich ist. Außerdem ist der Bezugsstandard vollkommen unrichtig, so daß z. B. nach einer von uns eingeführten industriellen Darstellungsmethode 170 prozentige (NNR)-Produkte erhalten werden.

Ohne eine einzige Ausnahme lassen sämtliche medizinischen und kosmetischen Publikationen, welche sich mit den verschiedenen vermuteten Chlorophyll-Wirkungen befassen, eine einwandfreie Definition des untersuchten Chlorophyll-Materials vermissen und es sind auch keine Arbeiten bekannt, die sich mit einer Analytik der Handelschlorophylle im Sinn der neueren Chlorophyll-Chemie befassen<sup>23</sup>).

<sup>20)</sup> Vgl. N. H. Marsh, L. C. Lane, D. J. Salley, zit. nach: Isotopic Carbon, J. Wiley Sons, New York 1949.

<sup>21)</sup> L-Ornithin wurde aus L-Arginin durch 1-stündiges Kochen mit heiß gesättigter Baryt-Lösung unter Rückfluß und Fällung als Benzyliden-Ornithinkupfer analog der für Lysin von F. Turba (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 283, 19 [1948]) angegebenen Vorschrift gewonnen; diese Art der Fällung ist quantitativ und bewährte sich weitaus besser als die Fällung als Salicylidene-Ornithinbarium, die von M. Bergmann und L. Zervas früher angegeben wurde (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 152, 282 [1926]).

<sup>22)</sup> J. Amer. Med. Assoc., Mai 1951, S. 34.

<sup>23)</sup> Siehe: Dobeneck u. Strell, Dtsch. Apotheker-Z. 16, 270 [1952].