

Wir haben gefunden, daß bei der angegebenen Arbeitsweise geringe Mengen von Ammoniak auftreten können, die u. U. störend wirken. Für die Versuche wurden die Kupfer-Kontakte nach den genannten Autoren hergestellt: a) Auflösen von $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ in Ammoniak und Eindampfen der mit Kieselgur versetzten Lösung zur Trockne. Anschließend Erhitzen der Masse auf 180°C und Reduktion mit Wasserstoff bei dieser Temperatur. b) Fällung einer mit Kieselgur versetzten Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit Natronlauge. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags Aufarbeitung wie bei a) beschrieben.

Versuchsreihe I: Der zu etwa ein Drittel durch Absorption von Sauerstoff aus Stickstoff verbrauchte Kontakt wird mit Elektrolytwasserstoff regeneriert, der zuvor eine Waschflasche mit verd. Schwefelsäure durchströmte. Das vom Kontakt kommende Gas wird in 0,1 n Schwefelsäure geleitet und der NH_4 -Gehalt der Lösung photometrisch ermittelt. Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs 3 l/h, Dauer des Versuchs 6 h.

Ergebnis:

Turm a (Masse aus Kupfer(II)-chlorid NaOH): 0,49 mg NH_3
 Turm b (Masse aus $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{NH}_3$): 0,38 mg NH_3
 Turm c (Masse aus $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{NH}_3$): 0,49 mg NH_3

Versuchsreihe II: Man leitet 6 h durch den vollständig mit Wasserstoff regenerierten Kontakt Stickstoff mit einer Strömungs-

geschwindigkeit von 3 l/h, nachdem er vorher eine Waschflasche mit verd. Schwefelsäure passierte. Das gebildete NH_3 wird wie bei Versuchsreihe I absorbiert und bestimmt.

Ergebnis:

Turm a (Vgl. Versuchsreihe I): 0,15 mg NH_3
 Turm b (Vgl. Versuchsreihe I): 0,14 mg NH_3
 Turm c (Vgl. Versuchsreihe I): 0,10 mg NH_3

Nach weiterem 10stündigem Durchleiten von Stickstoff ist kein NH_3 mehr nachzuweisen.

Unter den gleichen Bedingungen ergab ein trockenes Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff eine Ausbeute von 0,03 bis 0,05 mg NH_3 ²⁾.

Um Störungen durch Ammoniak zu vermeiden, wird man Stickstoff, der von einem frisch mit Wasserstoff regenerierten Kontakt kommt, nicht sofort, sondern erst nach einigen Stunden verwenden.

Dr. G. Hummel von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. verdanken wir einige Literaturangaben.

Eingeg. am 6. Juli 1955 [Z 212]

²⁾ Vgl. auch Franz. Pat. 15525/440 217 [1911]; Amer. Pat. 1273772 [1916].

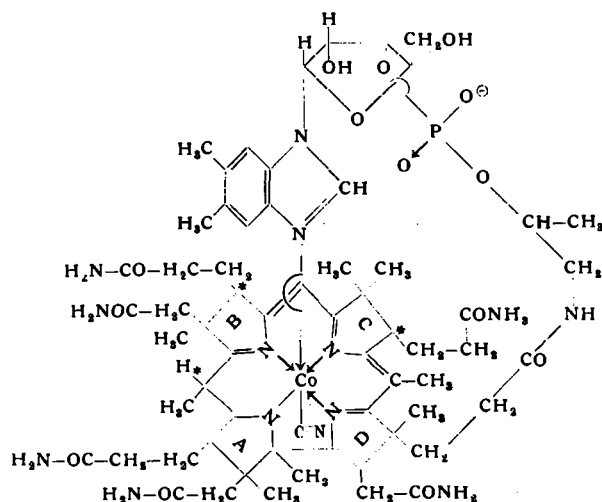
Versamlungsberichte

British Chemical Society

Exeter vom 18.–15. Juli 1955

ALEXANDER TODD, A. W. JOHNSON und Mitarb., Cambridge: Die Struktur des Vitamins B_{12} .

Nachdem schon vorher durch Hydrolyse das Dimethyl-benzimidazol-ribosidphosphat abgespalten und aufgeklärt war, gelang es Alexander Todd, A. W. Johnson und Mitarbb. durch energischen Alkaliabbau eine Hexacarbonsäure zu isolieren und kristallisieren¹⁾. Die Abtrennung dieser Hexacarbonsäure von gleichfalls gebildeten Penta- und Heptacarbonsäuren war äußerst schwierig und geschah mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. Ein Kristall dieser reinen Hexacarbonsäure²⁾ wurde einer vollständigen und genauen Röntgenanalyse unterworfen, die nach neuesten und verbesserten Methoden im Laboratory of Chemical Crystallography in Oxford von Dorothy Crowfoot Hodgkin mit J. Pickworth und J. H. Robertson ausgeführt wurde. Die sehr verwickelten Berechnungen wurden mit dem in Los Angeles befindlichen, dem U. S. Bureau of Standards gehörenden Elektronengehirn „SWAC“ von K. N. Trueblood und R. T. Posen von der University of California gemacht. Es stellte sich heraus, daß trotz der Erschwerung durch das irreguläre Kristallgitter eine Reihe von Näherungsverfahren die relativen Elektronendichten so gut wiedergaben, daß

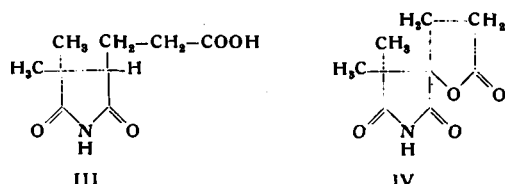


I Vitamin B_{12} : $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{PCo}$

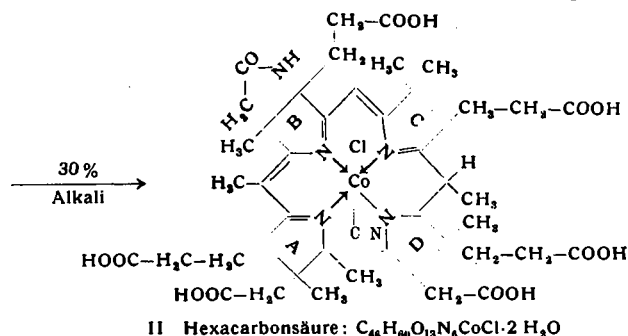
auf rein röntgenanalytischem Wege eine vollständige Struktur- und Raumformel aufgestellt werden konnte, noch ehe ein vollständiger Abbau auf chemischem Wege möglich oder ausgeführt war. Rückschließend von der Analyse und Struktur der Hexacarbonsäure ließ sich nun auch für Vitamin B_{12} eine befriedigende Formel aufstellen.

¹⁾ Vgl. Cannon, Johnson u. Todd, Nature [London], 174, 1168 [1954].
²⁾ Vgl. ebenda, 174, 1169 [1954].

Beide Formeln zeigen ein völlig neuartiges, partiell hydriertes Tetrapyrrol-System, in dem die fünf konjugierten Doppelbindungen jeweils verschieden angeordnet sind und keine durchlaufende Resonanz wie in einem normalen Porphyrin erlauben. Die Anordnung der Essig- und Propionsäure-Reste ist im Ring D umgekehrt und erinnert an ähnliche Verhältnisse im Uroporphyrin III. Vitamin B_{12} geht durch Oxydation in Oxyvitamin B_{12} über, das physiologisch unwirksam ist. Die Hydroxyl-Gruppe tritt wahrscheinlich im Ring B an das mit einem Sternchen versehene Kohlenstoffatom, das durch (vinyllog) $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppierungen aktiviert ist. Eine Verdrängung dieser Hydroxyl-Gruppe, die sich offenbar intermediär durch Oxydation bei der alkalischen Hydrolyse bildet, durch den Amid-Rest führt zu einem dem Ring B angegliederten neuen Heterocyclus in der Hexacarbonsäure. Ähnliche Reaktionsfolgen spielen wohl auch bei der Bildung der durch Chromsäure-Oxydation von B_{12} -Hydrolysaten entstehenden Abbauprodukte III und IV mit³⁾, weshalb IV optisch inaktiv ist,



nachdem der Sauerstoff in β -Stellung eingeführt wurde; die Hexacarbonsäure (II) ist optisch aktiv. Die β -Hydroxylierung von Pyrrolen, die sich zu Pyrroleninen tautomerisieren können, ist schon von H. Fischer und Mitarbb. z. B. am Mesophylloporphyrin mit Silberoxyd ausgeführt worden und entspricht



II Hexacarbonsäure: $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{O}_{13}\text{N}_4\text{CoCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

allgemein dem von Witkop und Mitarbb. beobachteten Prinzip der β -Hydroxylierung von tautomeren Imin-Eaamin-Systemen⁴⁾. Auch die Einführung der zahlreichen Methyl-Gruppen in die durch benachbarte $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppen aktivierten Methylene läßt

³⁾ Kueh, Shunk u. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 77, 251 [1955].

⁴⁾ L. A. Cohen u. B. Witkop, XIV. Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Zürich 1955; B. Witkop, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

sich nach diesem Prinzip deuten. Die mit Sternchen versehenen Kohlenstoffatome im Ring C und die zwischen den Ringen A und B befindliche Methin-Gruppe verlieren wahrscheinlich bei der Chlorierung von Vitamin B₁₂ ihre (labilen) Wasserstoffatome. Dabei entstehen Produkte mit zusätzlichen (konjugierten) Doppelbindungen, die noch der genaueren Untersuchung harren. Ein weiteres bei der Oxydation von der Hexacarbonsäure II gefundenes Abbauprodukt ist (neben zahlreichen einfachen Mono- und Dicarbonsäuren⁵⁾) Oxaminsäure, HOOC-CONH₂, die in einer Menge von mehr als einem Mol entsteht. Ihre Bildung wurde auch bei der Oxydation von hydriertem Prodigiosin, einem Tripyrryl-methan-Farbstoff, der in Bakterien vorkommt, beobachtet. Die ersten Veröffentlichungen über diese Befunde werden demnächst in der Zeitschrift „Nature“ erscheinen.

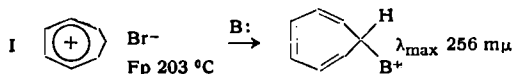
[VB 706]

GDCh-Ortsverband Tübingen

am 25. Mai 1955

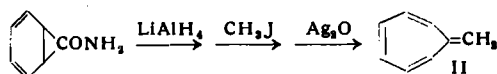
WILLIAM von E. DOERING, New Haven, Connecticut, USA: Tropylium-Ion, Heptafulven und Heptafulvalen – neue aromatische Siebenring-Systeme.

Das Tropylium-Ion (I), dessen Existenz von E. Hückel (1931) vorausgesagt wurde, konnte durch L. H. Knox als das Zersetzungsprodukt von Dibromtropiden erkannt werden. Durch Analyse der Infrarot- und Raman-Spektren wurde gezeigt, daß dieses in Wasser sehr lösliche Ion ein ebenes, regelmäßiges Sieben-Eck darstellt (E. Lippincott, 1954).

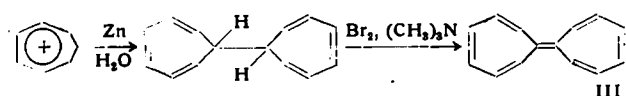


Die bemerkenswerte Stabilität dieses Carbonium-Ions kann nur seinem cyclischen Charakter zugeschrieben werden und ist eine weitere Stütze für die Theorie, daß cyclische Systeme von „molecular orbitals“ mit 6 Elektronen eine sehr große Resonanz-Energie besitzen. Das Tropylium-Ion (I) geht viele Reaktionen ein, unter denen solche mit Lewis-Basen besonders wichtig sind.

Zwei andere siebengliedrige Ringkohlenwasserstoffe, für die auf Grund der „molecular orbital“-Theorie aromatische Resonanzenergie vorausgesagt wurde (B. Pullman), konnten ebenfalls synthetisiert werden. Heptafulven (II, D. Wiley) wurde in drei Stufen aus Norcaradien-carboxamid erhalten. II ist eine rote Substanz, die nur in verdünnter Lösung stabil ist und wegen ihrer Tendenz, in das Methyl-tropylium-Ion überzugehen, durch verdünnte Säuren außerordentlich leicht polymerisiert wird.



Heptafulvalen (III, J. R. Mayer) wird in drei Stufen aus dem Tropylium-Ion erhalten. Dieses rote kristalline Produkt ist beträchtlich stabiler als II.



[VB 690]

GDCh-Ortsverband Ruhr

am 25. Mai 1955 in Essen

L. GRÜN, Düsseldorf: Neuere Forschungen und Ergebnisse auf dem Gebiete der Luftdesinfektion.

UV-Strahlen, Aerosolierung von Arosept und die Verdampfung von Triäthylenglykol sind zur Luftdesinfektion im medizinischen Anwendungsbereich geeignet, um aerogen übertragbare Erkrankungen zu verhüten. Es wird die weitere Aufgabe sein, die Indikationsgebiete der einzelnen Verfahren und ihre Kombinationsmöglichkeiten zu eruieren. Auf die gute luftdesinfizierende Eigenschaft von 2-Oxyäthyl- bzw. 2-Oxypropyl- und 2-Oxybutyl-cyclohexanol wurde hingewiesen. Vor allem letzteres ist entgegen den bisherigen Annahmen auch als wasserunlösliche Verbindung noch in Konzentrationen von 1:150 Mill. wirksam.

Desinfektionsversuche mittels Ultraschall zeigten, daß Bakterien in Abhängigkeit von der Intensität, der Frequenz, der Keimart und dem Aufschwemmungsmedium durch Ultraschall vernichtet werden können. Die Frage nach dem Wirkungsmechanismus wurde auf Grund der vorliegenden Befunde zu Gunsten der mechanischen Zerreißung und Schädigung der Zelle entschieden⁶⁾. Interessante Aspekte eröffneten die Versuche mit einer

⁵⁾ Vgl. Schmid, Ebnöther u. Karrer, Helv. chim. Acta 36, 65 [1953].

⁶⁾ Vgl. Z. Hyg. Infektionskrankh. 141, 267 [1955].

kombinierten Anwendung von Ultraschall und chemischen Desinfektionsmitteln. Bei Keimzahlbestimmungen zeigte sich, daß eine weit über das Maß der Summation gesteigerte Bakterizidie resultierte. Nichtletale Ultraschall-Dosen sind in der Lage, die Empfindlichkeit der Bakterien gegen Desinfektionsmittel zu steigern.

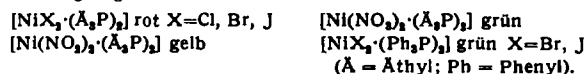
[VB 697]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 10. Mai 1955

K. A. JENSEN, Kopenhagen: Zur Komplexchemie des Nickels.

Zur Konfigurationsbestimmung in der Komplexchemie des 4-koordinierten Ni hat zuerst K. A. Jensen 1936 Dipolmessungen mit herangezogen. Näher untersucht wurden u. a.:

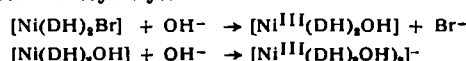


Mit Ausnahme des grünen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{A}_2\text{P})_2$ haben die Verbindungen auf Grund ihres Diamagnetismus und des fehlenden Dipolmoments transplanare Konfiguration. Die grüne Nitrat-Verbindung besitzt ein großes Dipolmoment (etwa 8,85 Debye) und ist paramagnetisch. Die Struktur ist noch ungeklärt. Die Verbindung bildet sich beim Entstehen zuerst in einer roten, wahrscheinlich der transplanaren Form, die in der Lösung in Kältemischung lange Zeit beständig ist, aber nicht isoliert werden kann.

Phosphite $\text{P}(\text{OR})_3$ geben mit Ni-Halogeniden analoge Komplexe $[\text{NiX}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{OR})_3]$, rote, selten kristalline, mit organischen Lösungsmitteln gut mischbare Verbindungen mit ebenfalls transplanarer Konfiguration. Die Absorptionsspektren der Phosphin- und Phosphitnickel-Komplexverbindungen sind in alkoholischer Lösung gleich, aber verschieden in Benzol.

Bei Einwirkung von Br oder NO_2 gehen die Phosphin-Nickel-Verbindungen $(\text{NiX}_2 \cdot 2 \text{PR}_3)$ leicht in tiefarbig grüne oder blaue instabile Verbindungen über, die 3wertiges Ni enthalten. Das dunkelgrüne $[\text{NiIII}(\text{Br})_2 \cdot 2 \text{P}\ddot{\text{A}}_3]$ ist paramagnetisch ($\mu = 1,7-1,9$ Bohrsche Magnetonen, entspr. 1 unpaaren Elektron) und nach der Mol.-Gew.-Best. in Benzol monomolekular. Dies schließt die Möglichkeit eines 2kernigen Komplexes mit 2 und 4wertigem Ni aus. In dieser Verbindung ist die Koordinationszahl des Ni fünf. Das Dipolmoment (etwa 2,5 Debye) spricht für die Struktur einer tetragonalen Pyramide, die sich auch aus quantenmechanischen Berechnungen ergibt.

3wertiges Ni enthalten auch die schwarzen Dimethylglyoxim-Nickelbromid-Verbindungen $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{Br}]$ und $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{Br} \cdot \text{Br}_2]$, die aus Dimethylglyoxim-Nickel durch Br-Aufnahme entstehen. Das Perbromid $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ hat einen Paramagnetismus von 1,7–1,9 Bohrschen Magnetonen, der dem theoretischen Wert einer 3wertigen Ni-Verbindung mit dem Tribromidion $(\text{Br}_3)^-$ entspricht. Alkali führt zur Hydrolyse:



Die dunkelroten Lösungen, die gleiche Absorptionsspektren zeigen wie die Lösungen, die F. Feigl durch Oxydation von alkalischen Dimethylglyoxim-Nickel-Lösungen mit PbO_2 erhielt, enthalten 3wertiges nicht 4wertiges Ni, wie Feigl annimmt. Mit Säuren wird der violett-schwarze Komplex $[\text{NiIII}(\text{DH})_2\text{OH}]$ gefällt, den Feigl mit 4wertigem Nickel $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{O}]$ formuliert.

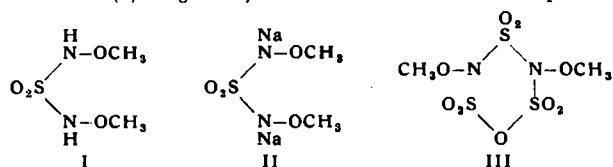
[VB 695]

GDCh-Ortsverband Hannover

am 28. Juni 1955

MARGOT GOEHRING, Heidelberg: Neuere Ergebnisse der Chemie der Schwefelstickstoff-Verbindungen.

U. a. wurde über die Reaktion von Hydroxylamin mit SO_3 berichtet, die fast ausschließlich – wenn man von dem thermischen Zerfall des Hydroxylamins absieht – zu Hydroxylamin-isomono-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3^+$, führt. Durch Umsetzen von O-Methyl-hydroxylamin mit Sulfurylchlorid wurde Dimethoxy-sulfamid (I) hergestellt, von dem sich ein äußerst explosives



Natriumsalz (II) ableitet. Dimethoxy-sulfamid reagierte mit SO_3 zu einem stabilen 6-Ring (III), der sich mit Äther spalten läßt (IV).