

Polyjodid ist braun bis tiefschwarz gefärbt und riecht kaum nach Jod. Beide Produkte zeigten eine Haltbarkeit von bisher etwa 1½ Jahren. Durch reduzierende Substanzen, z. B. Schwefel-dioxyd oder Bisulfit kann das Brom oder das Jod quantitativ in die Halogenid-Ionen überführt und vom Austauscher eluiert werden. Austauscher-Polyjodid entfaltet je nach dem Jod-Gehalt eine schwache oder stärkere desinfizierende Wirkung.

Eingegangen am 23. Februar 1959 [Z 749]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ Z. analyt. Chem. 163, 27 [1958].

Vitamin B₁₂-Analoga des Belebtschlammes

Von Dr. W. FRIEDRICH und Prof. Dr. K. BERNHAUER¹⁾

Biochemisches Forschungslaboratorium

der Aschaffenburger Zellstoffwerke A.G., Stockstadt a. M.

Aus einem Vitamin B₁₂-Konzentrat, das von der Fa. Vern Alden aus Milorganite, einem aus Belebtschlamm der Kläranlage Milwaukee stammenden Düngemittel, erzeugt und von Dr. R. Sifert zur Verfügung gestellt war, gewannen wir ein kristallisiertes Vitamin-B₁₂-Gemisch. Fraktionierung ergab neben Vitamin B₁₂²⁾ u. a. die Substanzen der Tabelle 1 (zusammen mit Vitamin B₁₂ ca. 96 % der „Cobalamine“).

B ₁₂ -Art	R _{B₁₂} ³⁾	Relat. Menge (Vit. B ₁₂ = 100)	
		Belebtschlamm	Faulschlamm (geschätzt)
Pseudovitamin B ₁₂		Spuren	5–100 ⁴⁾
Faktor A		ca. 0,1	10–120 ⁴⁾
Benzimidazol-cobalamin-Analogon	0,5	2,6	0,1
5-Methyl-benzimidazol-cobalamin-Analogon	0,67	19,1	0,1
lin. Naphthimidazol-cobalamin-Analogon	1,36	2,3	nicht gef.

Tabelle 1

Pseudovitamin B₁₂ und Faktor A werden vor allem anaerob gebildet, so daß ihr spärliches Vorkommen im aeroben Belebtschlamm verständlich ist. Überraschend sind die beträchtlichen Mengen an Benzimidazol- und vor allem an 5-Methyl-benzimidazol-cobalamin-Analogon⁵⁾. Das lin. Naphthimidazol-cobalamin-Analogon war bisher nur biosynthetisch dargestellt worden⁶⁾. Lin. Naphthimidazol selbst wurde u. W. bisher noch nicht in der Natur gefunden.

Im aeroben Belebtschlamm treten also fast ausschließlich „Benzimidazol-cobalamine“ auf, wogegen im anaeroben Faulschlamm die „Purin-Cobalamine“ häufig den überwiegenden Anteil der B₁₂-Arten ausmachen.

Eingegangen am 13. Januar 1959 [Z 756]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ Zur Chemie und Biochemie der „Cobalamine“, 10. Mitteil. — 9. Mitteil. W. Friedrich u. K. Bernhauer, Chem. Ber. 91, 2061 [1958]. — ²⁾ Vitamin B₁₂ kann aus dem Ausgangsmaterial auch in technischem Maßstab durch Chromatographie gewonnen werden. — ³⁾ Beweglichkeit der Zone

⁴⁾ R_{B₁₂} = Beweglichkeit von Vit. B₁₂ in der Cellulosepulver-Säule im Entwicklersystem n-Butanol + 15 % H₂O + 0,0025 % HCN. — ⁵⁾ Zahlen stark abhängig von der Art der Kläranlagen und Abwasser. — ⁶⁾ W. Friedrich u. K. Bernhauer, Chem. Ber. 91, 2061 [1958]. — ⁶⁾ H. D. Dellweg, E. Becher u. K. Bernhauer, Biochem. Z. 328, 96 [1956]; K. H. Farries u. C. H. O'Callaghan, Biochem. J. 63, 10 p [1956]; R. Kurnatowski, A. Szymkowiak, W. Wisniewski u. J. Pawelkiewicz, Acta Biochim. Polon. 5, 19 [1958].

Eine Reaktion von Palladiumchlorid mit Allylalkohol

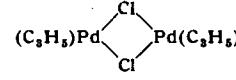
Von Dr. J. SMIDT und Dr. W. HAFNER^{*)}

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München

Allylalkohol entwickelt mit PdCl₂ bei ca. 50 °C lebhaft Propylen. Ein kleiner Teil des Palladiumsalzes wird zum Metall reduziert, während die Hauptmenge in eine Verbindung übergeht, die beim Abkühlen große, gelbe Kristalle bildet. Aus den harzartigen Produkten, die beim Eindampfen der Lösung zurückbleiben, konnte eine zur Polymerisation neigende Flüssigkeit isoliert werden (Kp₉ 75 °C); einfaich ungesättigter cyclischer Alkohol, C₆H₁₀O₂. Die gelbe Palladium-Verbindung C₆H₁₀Pd₂Cl₂ ist diamagnetisch¹⁾, löst sich z. B. in Aceton, Chloroform, Äthylacetat, Benzol, wässrigen Lösungen von Halogenwasserstoff-säuren, Alkalihalogeniden,

Ammoniak und verd. Laugen. Sie zerstetzt sich ab etwa 145 °C rasch hauptsächlich unter Bildung von Palladiummetall und Allylchlorid.

Diese Befunde deuten auf ein Bis-allyl-dipalladium(II)-dichlorid. Die Allyl-Anionen²⁾ wären als zweizählig Liganden aufzufassen – gewissermaßen analog zu den um 2 π-Elektronen reicher Cyclopentadienyl-Ionen – während die Palladium-Ionen durch zwei Chloro-Brücken verbunden zu



denken sind. Die Löslichkeit in wässrigen Systemen kann damit erklärt werden, daß Halogen-Ionen, Ammoniak oder Hydroxyl-Ionen die Brückenbindungen unter Bildung einkerniger Komplexe aufspalten. Im Widerspruch zu dieser Struktur-Hypothese zeigt die Verbindung in benzolischer Lösung bei 20 °C ein Dipolmoment von 2,08 ± 0,04 Debye³⁾. Vielleicht beeinträchtigt Solvatisierung die Symmetrie des Moleküls.

Die Reaktion des Allylalkohols mit PdCl₂ ist summarisch eine Disproportionierung, die wahrscheinlich durch die Bildung einer Verbindung vom Typ der normalen Edelmetall-Olefin-Komplexe⁴⁾ eingeleitet wird. Als Reduktionsprodukte entstehen nebeneinander Propylen und das C₆H₅-Anion, als Oxydationsprodukte die Verbindung C₆H₁₀O₂ und das Harz.

Ähnlich Allylalkohol reagiert Crotylalkohol mit PdCl₂ unter Entwicklung von n-Butylen (Isomerengemisch) und einer gelben Verbindung [C₄H₇PdCl]₂. Ersetzt man PdCl₂ durch PdBr₂, so erhält man die entspr. Brom-Verbindung.

Demselben Komplextyp dürfte eine Verbindung angehören, die bei der Einwirkung von Isobutyl auf wässrige PdCl₂-Lösungen isoliert wurde⁵⁾. Sie hat die gleiche analytische Zusammensetzung wie die aus Crotylalkohol erhaltene Substanz, ist aber thermisch stabiler.

Weiterhin ist wahrscheinlich, daß in der Verbindung C₄H₇Co(CO)₃⁶⁾ der gleiche C₄H₇-Rest wie in unserer Crotyl-Verbindung vorliegt. Demzufolge würde diese Verbindung ein Analogon zum C₅H₅Co(CO)₃⁷⁾ darstellen.

Prof. Dr. G. Joos und Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir für ihr Entgegenkommen, mit dem sie die magnetischen bzw. dipolmetrischen Untersuchungen ermöglichten.

Eingegangen am 17. März 1959 [Z 755]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ Messungen von cand. phys. Rieger, Physikal. Inst. der T.H. München. — ²⁾ Vgl. E. J. Lanpher, J. Amer. chem. Soc. 79, 5578 [1957]. — ³⁾ Messungen von Dipl.-Chem. S. Schreiner, Anorg.-chem. Inst. der Univers. München. — ⁴⁾ Vgl. E. Bittermann, Ber. dtsc. chem. Ges. 33, 2196 [1900]. — ⁵⁾ Unveröffentl. Arbeiten von Dr. H. Anselm, Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München. — ⁶⁾ H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttämaa, D. W. Moore u. A. G. Whittaker, J. Amer. chem. Soc. 80, 2586 [1958]. — ⁷⁾ E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 9b, 618 [1954]; T. S. Piper, F. A. Cotton u. G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 165 [1955]; E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 10 b, 355 [1955].

Gas-chromatographische Trennung niederer Fettsäuren

Von Dr. G. RAUPP

Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen/Bodensee

Bei der gas-chromatographischen Trennung der Fettsäuren werden durch Dimerisation in der flüssigen Phase und Adsorption an dem Trägermaterial die Banden stark unsymmetrisch. Zahlreiche Verbesserungsvorschläge wurden diskutiert¹⁾. Fast vollkommen symmetrische Banden erhält man, wenn man als stationäre Phase Di-octyl-sebacinat²⁾ verwendet, dem 15 Gew.% Sebacinsäure hinzugegeben wurde (Abb. 1). Das Mischungsverhältnis mit dem

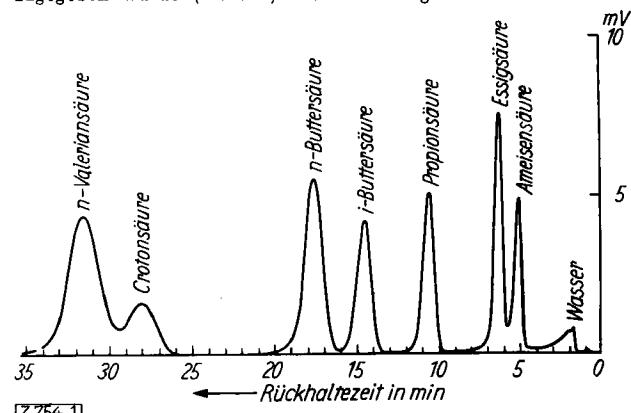


Abb. 1. Fractogramm der niederen Fettsäuren.
Probenmenge: 5 µl, sonstige Daten wie Tabelle 1

Trägermaterial (Celite 545, 60/100 Maschen) beträgt 1:3. Lediglich bei Ameisensäure und Essigsäure ist noch eine Unsymmetrie durch Adsorption zu erkennen. Die Trennung dieser beiden Säuren hängt sehr stark von der Konzentration der Sebacinsäure in der stationären Phase ab; diese Abhängigkeit zeigt Abb. 2. Während

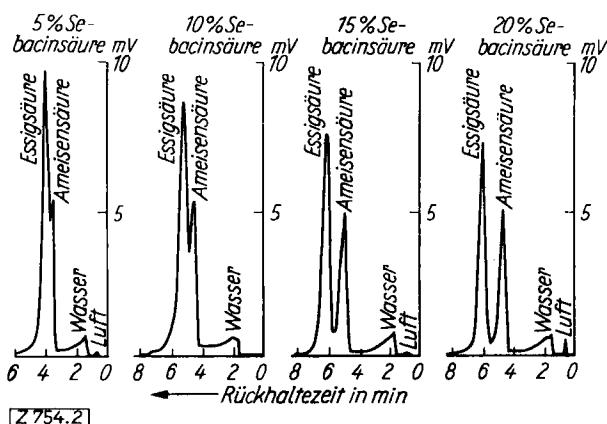


Abb. 2. Einfluß des Sebacinsäure-Gehalts auf die Trennung von Ameisensäure und Essigsäure.
Probenmenge: ca. 1 μ l, sonstige Daten wie Tabelle 1

hier mit steigender Konzentration eine Verbesserung festzustellen ist, wird die Trennung Crotonsäure/n-Valeriansäure geringfügig schlechter. Das Konzentrations-Optimum liegt bei etwa 15 % Sebacinsäure, die obere Temperaturgrenze bei ungefähr 175 °C, so daß Fettsäuren bis einschließlich Capronsäure ($K_p = 205$ °C) gemessen werden können. Tabelle 1 zeigt die relativen Rückhaltevolumina (n -Pentan = 1) für gesättigte und ungesättigte Fettsäuren von C_1 bis C_6 .

Durch den Sebacinsäure-Zusatz wird das Trennvermögen für Kohlenwasserstoffe nicht verändert.

Substanz	K_p °C	relat. Rückhaltevolumen
Wasser	100	0,20
Ameisensäure	100,5	0,81
n -Pentan	36,2	1
Essigsäure	118,1	1,30
Propionsäure	140,7	1,87
Acrylsäure	141	2,25
1-Buttersäure	154,4	2,65
n -Buttersäure	162,5	3,27
Crotonsäure	189	5,16
n -Valeriansäure	187,0	5,95

Tabelle 1. Relative Rückhaltevolumina niederer Fettsäuren
2 m Diocetylsebacinat + 15 % Sebacinsäure auf Celite 545, 60–100 mesh, 150 °C, 50 ml Helium/min. — Fraktometer Type 116 der Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH., Überlingen

Eingegangen am 10. März 1959 [Z 754]

¹⁾ A. T. James u. A. J. P. Martin, Biochemic. J. 60, 679 [1952]. — ²⁾ Di-n-octyl-sebacinat und Di-(2-äthyl-hexyl)-sebacinat sind gleich gut geeignet.

Direkte Hydrazinierung von Pyridin

Von Dr. T. H. KAUFFMANN

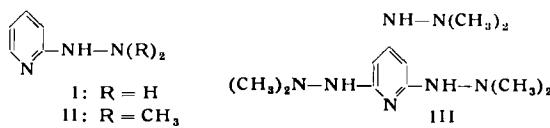
und cand. chem. W. SCHÖENECK

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Anscheinend wurde bisher noch nicht untersucht, ob analog zur Synthese des 2-Amino-pyridins von *Tschitschibabin* und *Seide*¹⁾ bei der Umsetzung von Natriumhydrazid mit Pyridin und anderen stickstoff-haltigen Heterocyclen eine direkte Hydrazinierung zu 2-Hydrazino-pyridin (I) bzw. entspr. Hydrazino-Verbindungen eintritt.

Wir haben gefunden, daß beim Erhitzen (8 h) von 1 Mol Pyridin mit 3 Mol Natriumhydrazid in siedendem wasserfreiem Hydrazin ($K_p = 113$ °C) unter Stickstoff und anschließendem Versetzen des

Reaktionsgemisches mit Wasser in 36 proz. Ausbeute eine Base der Summenformel $C_5H_7N_3$ entsteht, die sich mit dem von *Fargher* und *Furness*²⁾ beschriebenen, aus 2-Chlor-pyridin und Hydrazinhydrat dargestellten 2-Hydrazino-pyridin (II) identisch erwies (Misch-Fp.; IR-Spektrum).



Die Reaktion ist auch mit alkyl-substituiertem Hydrazin möglich. Beim 8stdg. Erhitzen von 1 Mol Pyridin mit 3 Mol des Natriumsalzes von asym. Dimethylhydrazin in siedendem Benzol unter Stickstoff und anschließendem Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser erhielten wir in 42 proz. Ausbeute³⁾ die bisher nicht beschriebene Verbindung II (Base: Fp 95 °C; Dihydrochlorid: Fp 134 °C; Monopikrat: Fp 185 °C), deren Konstitution durch Synthese aus 2-Chlor-pyridin und asym. Dimethylhydrazin bewiesen wurde. Neben II entstand in 2 proz. Ausbeute eine Substanz $C_{11}H_{23}N_7$ (Base: Fp 154 °C; Trihydrochlorid: Fp 214 °C), für die wir in Analogie zum 2,4,6-Triamino-pyridin, das bei 200 °C aus Pyridin und überschüssigem Natriumamid entsteht⁴⁾, Formel III annehmen.

Im Gegensatz zu der Reaktion mit Natriumhydrazid oder Natrium-dimethylhydrazid konnten wir bei der Umsetzung von Pyridin mit Natrium-phenylhydrazid in siedendem Benzol keine Substitution des Pyridins beobachten. — Die Umsetzung von Chinolin mit Natriumhydrazid in wasserfreiem Hydrazin führte wider Erwarten nicht zu dem von *Marckwald* und *Meyer*⁵⁾ beschriebenen 2-Hydrazino-chinolin, sondern zu einer Substanz der Summenformel $C_9H_{11}(s)N_3$ (Base: Fp 164–165 °C; Monopikrat: Fp 165 °C), deren Konstitution noch unklar ist.

Eingegangen am 26. März 1959 [Z 761]

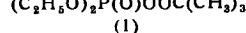
¹⁾ A. E. Tschitschibabin u. O. Seide, J. russ. physik.-chem. Ges. 46, 1216 [1914]; Chem. Zbl. 1915, 1, 1064. — ²⁾ R. G. Fargher u. R. Furness, J. chem. Soc. [London] 107, 691 [1915]. — ³⁾ Bei der Reaktion von *Tschitschibabin*¹⁾ sinken die Ausbeuten an 2-Amino-Verbindungen des Pyridins stark ab, wenn man von Natriumamid auf die Natriumsalze von prim. und sek. Aminen übergeht; vgl. T. Leffler: Organic Reactions, Bd. 1, S. 91 (Verlag John Wiley and Sons, Inc., New York 1942). — ⁴⁾ Schering A.G., D.R.P. 663891 [1938]; Friedl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 25, 357 [1938]. — ⁵⁾ W. Marckwald u. E. Meyer, Ber. dtsc. chem. Ges. 33, 1885 [1900].

Peroxy-phosphorsäureester I. Diäthyl-tert.-butylperoxyphosphat

Von Prof. Dr. A. RIECHE, Doz. Dr. G. HILGETAG
und Dipl.-Chem. G. SCHRAMM

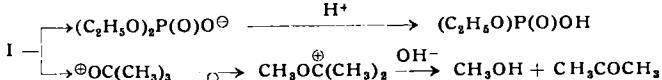
Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Den u.W. ersten Ester der Peroxy-monophosphorsäure konnten wir durch Umsetzung von Diäthyl-chlorophosphat mit tert.-Butylhydroperoxyd (ca. 1,5 Mol) in überschüssigem Pyridin bei -10 °C bis +20 °C in ca. 80 proz. Roh-Ausbeute erhalten. Das Peroxyphosphat (I) ist eine angenehm riechende, farblose und bei Zimmertemperatur weitgehend beständige Flüssigkeit mit $K_p = 10^{-3}$ = 53–54 °C und $n^{20} = 1,4208$. Bei ca. 100 °C erfolgt stürmische Zersetzung.



(I)

In Wasser löst sich der Ester in wenigen Minuten unter Bildung von Diäthyl-phosphorsäure, Aceton und Methanol. Es handelt sich dabei sehr wahrscheinlich primär um eine ionische Aufspaltung der Peroxyd-Gruppe mit Folgereaktionen:



Nach einem ähnlichen Mechanismus wurde kürzlich von *Bartlett* und *Storey*¹⁾ die Zersetzung von tert.-Butylarylpersulfonaten in Methanol diskutiert.

In 2 n NaOH verläuft die Spaltung des Peroxyphosphates anders; man erhält nämlich Spaltprodukte, von denen eines den aktiven Sauerstoff noch fast vollständig besitzt.

Eingegangen am 20. März 1959 [Z 757]

¹⁾ P. D. Bartlett u. B. T. Storey, J. Amer. chem. Soc. 80, 4954 [1958].