

Polyjodid ist braun bis tiefschwarz gefärbt und riecht kaum nach Jod. Beide Produkte zeigten eine Haltbarkeit von bisher etwa $1\frac{1}{2}$ Jahren. Durch reduzierende Substanzen, z. B. Schwefeldioxyd 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. Sifferl 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)	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-Analogon⁶⁾. 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. Mittell. — 9. Mittell. 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. — Beweglichkeit der Zone

³⁾ R_{B₁₂} = Beweglichkeit von Vit. B₁₂ in der Cellulosepulver-Säule im Entwicklersystem n-Butanol + 15 % H₂O + 0,0025 % HCN. — ⁴⁾ Zahlen stark abhängig von der Art der Kläranlagen und Abwässer. — ⁵⁾ W. Friedrich u. K. Bernhauer, Chem. Ber. 91, 2061 [1958]. — ⁶⁾ Hw. Dellweg, E. Becher u. K. Bernhauer, Biochem. Z. 328, 96 [1956]; K. H. Fantes u. C. H. O'Callaghan, Biochemic. J. 63, 10p [1956]; R. Kurnatowski, A. Szymkowiak, W. Wisniewski u. J. Pawelkiewicz, Acta Biochim. Polon. 5, 19 [1958].

Eine Reaktion von Palladiumchlorid mit Allylalkohol

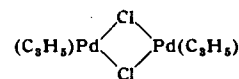
Von Dr. J. SMIDT und Dr. W. HAFNER*)

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 (K_p 75 °C); einfach ungesättigter cyclischer Alkohol, C₆H₁₀O₂. Die gelbe Palladium-Verbindung C₆H₁₀Pd₂Cl₂ ist diamagnetisch¹⁾, löst sich z. B. in Aceton, Chloroform, Äthylacetat, Benzol, wäßrigen Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren, Alkalihalogeniden,

Ammoniak und verd. Laugen. Sie zersetzt 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 zweizählige Liganden aufzufassen — gewissermaßen analog zu den um 2 π-Elektronen reicheren 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 $2,08 \pm 0,04$ 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 C₃H₅-Anion, als Oxydationsprodukte die Verbindung C₆H₁₀O₂ und das Harz.

Ähnlich Allylalkohol reagiert Crotylalkohol mit PdCl₂ unter Entwicklung von n-Butylen (Isomergemisch) 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 Isobutylen 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 C₂H₅Co(CO)₂⁷⁾ 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]

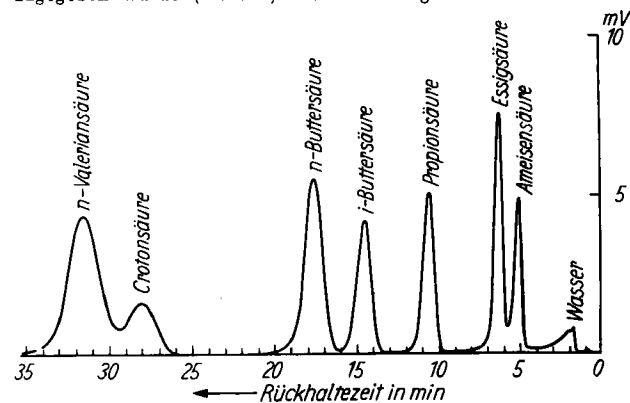
*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ Messungen von cand. phys. Rieger, Physikal. Inst. der T.H. München. — ²⁾ Vgl. E. J. Lapher, J. Amer. chem. Soc. 79, 5578 [1957]. — ³⁾ Messungen von Dipl.-Chem. S. Schreiner, Anorg.-chem. Inst. der Univ. München. — ⁴⁾ Vgl. E. Billmann, Ber. dtsch. 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. Kenttämä, 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. 1, 165 [1955]; E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 10b, 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



[Z 754.1]

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