

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

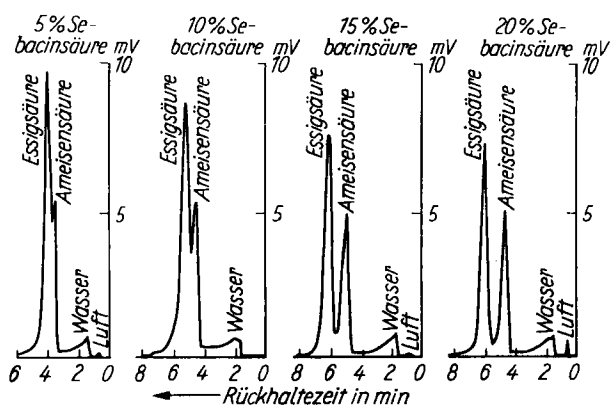


Abb. 2. Einfluß des Sebacinsäure-Gehalts auf die Trennung von Ameisensäure und Essigsäure. Probenmenge: ca. 1 µl, sonstige Daten wie Tabelle 1

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	Kp °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
l-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 Dioctylsebacinat + 15% Sebacinsäure auf Celite 545, 60–100 mesh, 150 °C, 50 ml Heilm./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 gleichgültig geeignet.

Direkte Hydrazinierung von Pyridin

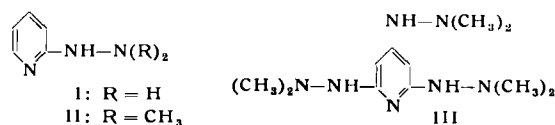
Von Dr. T. H. KAUFFMANN
und cand. chem. W. SCHOENECK

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 Seide¹⁾ 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 36proz. Ausbeute eine Base der Summenformel $C_5H_7N_3$ entsteht, die sich mit dem von Faragher und Furness²⁾ beschriebenen, aus 2-Chlor-pyridin und Hydrazinhydrat dargestellten 2-Hydrazino-pyridin (I) 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 42proz. 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 2proz. 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 Meyer⁵⁾ beschriebenen 2-Hydrazino-chinolin, sondern zu einer Substanz der Summenformel $C_9H_{11}N_3$ (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. Faragher u. R. Furness, J. chem. Soc. [London] 107, 691 [1915]. — ³⁾ Bei der Reaktion von Tschitschibabin¹⁾ 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., DRP. 663891 [1938]; Friedl. Fortsch. Teerfarbenfabr. 25, 357 [1938]. — ⁵⁾ W. Marckwald u. E. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1885 [1900].

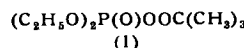
Peroxy-phosphorsäureester

I. Diäthyl-tert.-butylperoxyphosphat

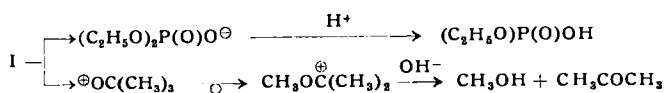
Von Prof. Dr. A. RIECHE, Doz. Dr. G. HILGETAG
und Dipl.-Chem. G. SCHRÄMM

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-chlorphosphat mit tert.-Butylhydroperoxyd (ca. 1,5 Mol) in überschüssigem Pyridin bei –10 °C bis +20 °C in ca. 80proz. 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 $n_D^{20} = 1,4208$. Bei ca. 100 °C erfolgt stürmische Zersetzung.



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 Storey¹⁾ 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].