

Tabelle 1. Absorption einiger Alkohole im nahen Infrarot [5].

	Frequenz [cm ⁻¹]
<i>primäre Alkohole</i>	7090–7115
Methanol	7115
Äthanol	7090
1-Propanol	7095
1-Butanol	7095
1-Pentanol	7095
Isoamylalkohol	7105
N-Methyl-aminoäthanol	7100
2-Amino-2-methylpropan-1-ol	7100
<i>sekundäre Alkohole</i>	7067–7078
2-Propanol	7070
2-Butanol	7075
Cyclohexanol	7075
1-Aminopropan-2-ol	7078
Sedamin	7067
Samandarin	7074
Cholesterin	7070
<i>tertiäre Alkohole</i>	7042–7053
Trimethylcarbinol	7050
Triphenylcarbinol	7051
1-Phenylcyclohexan-1-ol	7042
1-Phenylcyclopentan-1-ol	7043
Methyl-äthyl-phenyl-carbinol	7049
Dimethyl-äthyl-carbinol	7053

Die geringen Frequenzunterschiede erfordern sehr sorgfältiges, langsames Registrieren im Bereich der Bande. Das Bandenmaximum wird am Frequenzzählwerk abgelesen, andernfalls können Verschiebungen von 5 bis 10 cm⁻¹ auftreten. Die angegebenen Frequenzen wurden in 1- bis 5-proz. Lösungen in spektroskopisch reinem CCl₄ gemessen. Die Konzentration der Lösungen war ohne Einfluß auf die Bandenlage.

Eingegangen am 3. Februar 1964 [Z 664]

[1] L. J. Bellamy: Infrared Spectra of Complex Molecules. Verlag Methuen u. Co., London 1958, S. 96.

[2] R. F. Goddu u. D. Delker, Analytic. Chem. 32, 140 (1960).

[3] W. Kaye, Spectrochim. Acta 6, 257 (1954).

[4] O. H. Wheeler, Chem. Reviews 59, 629 (1959).

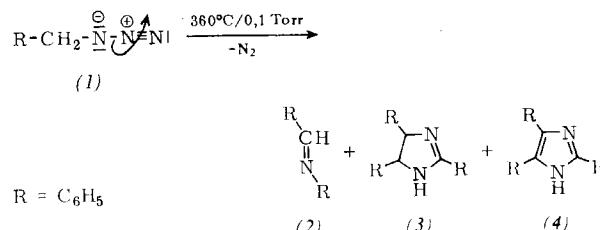
[5] Perkin-Elmer, Modell 125.

Pyrolyse von Benzylazid in der Gasphase

Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. D. Kühlung

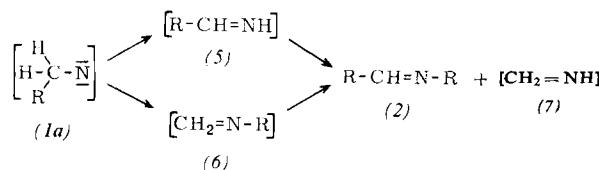
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Die thermische Zersetzung von Aziden wird entscheidend durch das Lösungsmittel beeinflußt [1]. Wir untersuchten deshalb die Pyrolyse des Benzylazids (1) in der Gasphase bei 360 °C/0,1 Torr mit Stickstoff als Inertgas. Chromatographisch konnten wir bisher isolieren: Benzalanilin (2), Fp = 53–54 °C, 20 % Ausbeute; 4,5-Dihydro-2,4,5-triphenylimidazol (3) (Pikrat: Fp = 258 °C), 29 % Ausbeute und 2,4,5-Triphenyl-imidazol (4), Fp = 274–275 °C, 12 % Ausbeute.



Die Bildung von (2) ist zu verstehen, wenn man annimmt, daß sich Benzylaziden (1a) sowohl zu Benzalimin (5) isomerisiert als auch in Methylenanilin (6) umlagert. Die Azo-

methine (5) und (6) bilden (2), wobei Methylenamin (7) als leichtflüchtige Komponente verdrängt wird.



Die Verbindung (3) entsteht wahrscheinlich nicht unmittelbar aus (1a), sondern aus (5), da Benzaldehyd unter vergleichbaren Bedingungen in einer NH₃-Atmosphäre gleichfalls (3) bildet [2], das als Pikrat charakterisiert wurde [3]. Aus (3) entsteht (4) offenbar durch Dehydrierung.

Nach diesen vorläufigen Ergebnissen stabilisiert sich Benzylazid vorwiegend durch Wasserstoffverschiebung zu Benzalimin (5), das zu (2), (3) und (4) weiterreagiert [4]. Die Wanderung des Phenylrestes, bei der das nicht faßbare Methylenanilin (6) entsteht, tritt dagegen nur untergeordnet ein; sie bestimmt die Menge an (2).

Eingegangen am 5. Februar 1964 [Z 665]

[1a] Th. Curtius u. G. Ehrhart, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1559 (1922); [1b] Th. Curtius u. W. Klavehn, J. prakt. Chem. 125, 464 (1930); [1c] Th. Curtius u. K. Raschig, ibid. 125, 466 (1930).

[2] Die Bildung von (3) aus (5) wurde auch in flüssigem NH₃ beobachtet. Vgl. H. Smith: Organic Reactions in Liquid Ammonia. Interscience, New York-London 1963, Bd. I/2, S. 286.

[3] D. Kühlung, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1963.

[4] (4) wurde auch bei der thermischen Zersetzung von Benzylazid in Bernsteinsäureester [1c] erhalten neben einer Verbindung vom Fp = 229 °C. Diese Substanz ist nicht 1-Benzyl-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol, da ein von uns nach R. Stollé u. K. Thomä, J. prakt. Chem. 73, 288 (1906), dargestelltes analysenreines Präparat bei 219 °C schmolz.

Spaltung der f-Säureamidbindung in Vitamin-B₁₂-Analogen durch Propionibacterium shermanii

Von Doz. Dr. W. Friedrich und Dr. E. König
unter Mitarbeit von Waltraud Sandeck

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Hamburg

Bei der Biosynthese von Analogen des Vitamins B₁₂ [1] in *Propionibacterium shermanii* aus Cobinamid-Analogen, die im Alkanolaminteil fluoriert sind, wird bei Verwendung kobaltfreier Medien manchmal praktisch das gesamte Ausgangsmaterial in Vitamin B₁₂ umgewandelt. Das ist besonders deutlich, wenn 1-Amino-2-hydroxy-2-(o-fluorophenyl)-äthan, 1-Amino-2-hydroxy-2-(p-fluorophenyl)-äthan oder 1-Amino-2-hydroxy-3,3,4,4,5,5-heptafluorpentan den Alkanolaminteil bilden.

