

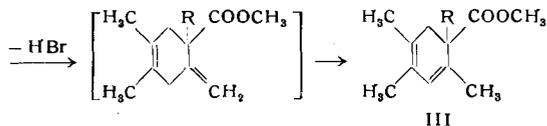
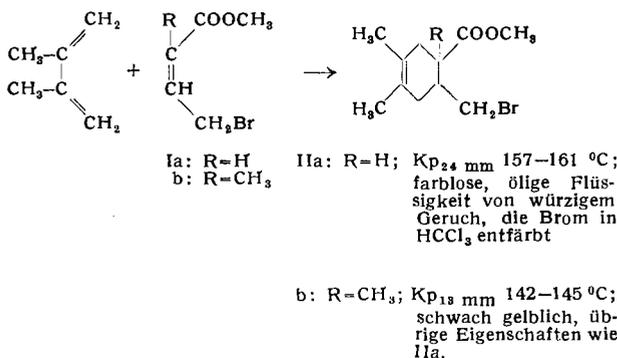
Dien-Synthesen mit γ -Brom-crotonsäure-methylester und γ -Brom-tiglinsäure-methylester

Von Privatdoz. Dr. EMIL BUCHTA
und GÜNTER SCHEUERER

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Der vor über 10 Jahren von K. Ziegler und Mitarb.¹⁾ durch Bromierung von Crotonsäure-methylester mit N-Bromsuccinimid gewonnene γ -Brom-crotonsäure-methylester (Ia) und der kürzlich von H. H. Inhoffen und Mitarb.²⁾ analog dargestellte γ -Brom-tiglinsäure-methylester (Ib) lassen sich mit Ketonen bzw. Aldehyden nach *Reformatsky* umsetzen und sind dadurch für Totalsynthesen natürlicher Carotinoide wichtig.

Wir haben die Brauchbarkeit von Ia und Ib als philodiene Komponenten für Synthesen nach *Diels-Alder* untersucht und berichten vorerst über die Umsetzung mit 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3), welche zu den Addukten IIa und IIb führt.



Bei den Versuchen mit γ -Brom-crotonsäure-methylester ergab 7 h Erhitzen im Bombenrohr mit dem Dien in abs. Toluol bei 150 °C unter Zusatz von Pyrogallol in 60 % Ausbeute IIa. Die Analyse zeigte jedoch, daß wir keine reine Verbindung in Händen hatten. Die Brom-Werte lagen durchschnittlich um etwa 2 % zu tief; die Kohlenstoff-Werte um 1,5–3 % zu hoch. Es hatte sich demnach unter diesen Versuchsbedingungen aus dem Addukt IIa nachträglich teilweise HBr abgespalten, wahrscheinlich unter Bildung des Cyclohexadien-(1,3)-Derivates III (R = H). Die Ergebnisse waren die gleichen, als wir an Stelle von Pyrogallol Methylenblau verwendeten oder ganz ohne Inhibitor arbeiteten.

Analysenreines IIa wurde bei niedrigerer Reaktionstemperatur erhalten. Dabei tritt aber durch erschwerte Adduktbildung eine Ausbeuteverminderung ein (14 %); durch längere Reaktionsdauer kann die Ausbeute nur unwesentlich erhöht werden. Die günstigsten Versuchsbedingungen sind: 100 °C, 20 h, abs. Benzol als Lösungsmittel und Pyrogallol. Ausbeute 20 %.

Ähnlich sind die Verhältnisse bei der Dien-Synthese mit γ -Brom-tiglinsäure-methylester. Lediglich das geringere Additionsvermögen dieses Esters verlangt eine Temperaturerhöhung und einen Überschuß an 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3). Eine analysenreine Verbindung IIb erhält man im Bombenrohr bei 135–140 °C, wobei die Ausbeute bei 9 h Reaktionsdauer 14 % beträgt, bei 20 h 24 %.

Arbeitet man bei 200 °C, so liegen die Verhältnisse noch ungünstiger als mit γ -Brom-crotonsäure-methylester bei 150 °C. Die Ausbeute an unreinem Addukt beträgt nur 5 %. Beim Öffnen des Bombenrohres entweichen große Mengen HBr, und als Destillationsrückstand verbleibt ein, wahrscheinlich durch Polymerisation von III (R = CH₃) entstandenes, Harz.

Eingeg. am 29. Juli 1953 [Z 78]

1) Liebigs Ann. Chem. 551, 80 [1942].
2) Liebigs Ann. Chem. 580, 1, 7 [1953].

Trennung von Phosphaten durch Papierelektrophorese

Von B. SANSONI und Prof. Dr. R. KLEMENT

Aus dem Institut für Anorgan. und Analyt. Chemie der Phil.-Theolog. Hochschule Regensburg

Die Papierelektrophorese in der Form von W. Grassmann und K. Hannig^{1,2)} ist auf die Trennung verschieden hoch kondensierter und polymerisierter Phosphat-Anionen angewendet worden. Das in einer Pufferlösung gelöste Gemisch aus Ortho-, Di-, Tri-, Tetra-, Poly-, Trimeta-, Tetrameta- und Polymetaphosphat wird nach Anlegen eines elektrischen Feldes infolge unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen in einzelne Zonen aufgetrennt. Eine quantitative Trennung ist noch möglich bei einem Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten von 10 %³⁾. Bei den klassischen Titrations- und Fällungsverfahren⁴⁾ treten häufig stark polarisierende Felder von H⁺- und Schwermetalkationen auf, die zu Umwandlungen der höheren Phosphate während der Trennung führen können. Hiermit verglichen sind die Reaktionsbedingungen bei elektrophoretischen Trennungsvorfahren außerordentlich milde. Außerdem kann mit Pufferlösungen in solchen alkalischen Bereichen gearbeitet werden, in denen die Anionen maximale Beständigkeit besitzen. Wie vorläufige Versuche zeigten, ist auch eine kontinuierliche halbpräparative Arbeitsweise nach⁵⁾ mit anschließender quantitativer Bestimmung möglich.

Um die günstigsten Trennungsbedingungen zu ermitteln, wird die Abhängigkeit der relativen Wanderungsgeschwindigkeit reiner Salzlösungen vom p_H-Wert unter sonst konstanten Versuchsbedingungen gemessen. Bild 1 zeigt die ohne Berücksichtigung des elektroosmotischen Effektes⁶⁾ erhaltenen Werte.

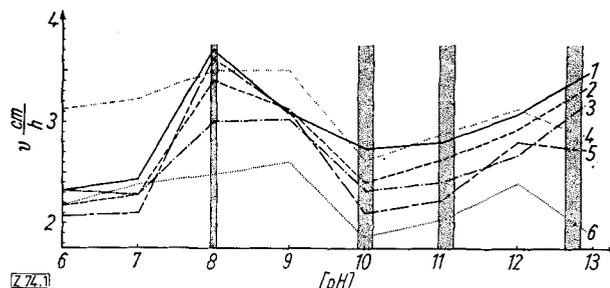


Bild 1

v = f (pH). Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit vom p_H-Wert. 1 = Na₂HPO₄; 2 = Na₂P₃O₁₀; 3 = Na₄P₂O₇; 4 = Na₂P₂O₆; 5 = Na-Polyphosphat (64,7 % P₂O₅); 6 = (NaPO₃)_x, *Grahamsches Salz*

Es sind verwendet und vorher röntgenographisch und papierchromatographisch⁷⁾ auf ihre Reinheit geprüft worden: Na₂HPO₄ · 2 H₂O (Sörensen, Merck), Na₄P₂O₇ · 10 H₂O (p. a. Merck), Na₂P₃O₁₀ · 6 H₂O rein⁸⁾, Na₆P₄O₁₃ unrein⁹⁾, Na-Phosphatglas 64,7 % P₂O₅ rein¹⁰⁾, (NaPO₃)₃ · 6 H₂O rein, (NaPO₃)₄ · 4 H₂O¹¹⁾ und (NaPO₃)_x (*Grahamsches Salz*, trimetaphosphathaltig¹²⁾ (Schmelztemp. 850°). Pufferlösungen nach *Sörensen*: p_H = 6 (NaOH/Na-Citrat), p_H = 7 (NaOH/K-Biphtalat), p_H = 8 und 9 (Borat/HCl), p_H = 10 und 11 (Borat/NaOH), p_H = 12 und 12,9 (NaOH/Glykoll). Es wird je 0,01 ml 0,1 m Salzlösung (0,2–0,5 mg) nach^{1b)} auf je einem längs halbierten „Elphor“-Papierstreifen (Whatman I) aufgetragen und je 4 halbierte Streifen in einer Kammer

1) a) W. Grassmann, K. Hannig u. M. Knedel, Dtsch. med. Wschr. 76, 333 [1951].
b) W. Grassmann u. K. Hannig, Hoppe-Seylers Z. physiolog. Chem. 290, 1 [1952].
2) a) W. Grassmann u. K. Hannig, Naturwiss. 37, 397 [1950].
b) W. Grassmann u. K. Hannig, Hoppe-Seylers Z. physiolog. Chem. 292, 32 [1953].
3) W. Grassmann, Naturwiss. 38, 200 [1951].
4) R. Klement: Handb. d. analyt. Chem., Teil III, Bd. 5a, Phosphor, S. 305, 1953, sowie zahlreiche eigene unveröffentl. Versuche.
5) Größere Ausführung der Apparatur mit 48 × 28 cm ausgenutzter Trennfläche nach 2b) S. 36.
6) R. Weber, Helv. Chim. Acta 34, 2031 [1951].
7) J. P. Ebel u. Y. Volmar, Compt. rend. hebdom. Séances Acad. Sci. 233, 415 [1951] sowie eigene unveröffentl. Versuche.
8) W. Dewald u. H. Schmidt, Z. analyt. Chem. 136, 420 [1952].
9) E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorgan. allgem. Chemie 260, 255 [1949].
10) W. Dewald u. H. Schmidt, diese Ztschr. 65, 78 [1953].
11) K. R. Adress, W. Gehring u. K. Fischer, Z. anorgan. allgem. Chem. 260, 332 [1949].
12) K. Karbe u. G. Jander, Kolloid-Beih. 54, 1 [1942].

bei 110 Volt Klemmenspannung 3 h laufen gelassen. Die Phosphat-Anfärbung geschah nach einer Vorschrift von *B. Sansoni* (s. unten). Gemessen wird der Abstand der äußeren Begrenzungslinie der gewanderten Zone von der mit einem Bleistiftstrich markierten Auftragslinie. Die hieraus berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten v [cm/h] werden in Abhängigkeit vom p_{H} -Wert aufgetragen. Bild 1 zeigt eine solche Meßreihe ohne Tetra- und Tetrametaphosphat). Die Kurven sind nicht streng reproduzierbar. Infolge des elektroosmotischen und anderer Effekte^{1b), 6)} betragen die Abweichungen in vier Meßreihen bei einzelnen v -Werten bis zu 15%. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, in jeder Kammer ein schnell wanderndes Phosphat als Standard mitlaufen zu lassen (z. B. Trimetaphosphat) und alle Wanderungsgeschwindigkeiten relativ zu dessen Wanderungsgeschwindigkeit anzugeben, analog den R_{F} -Werten der Papierchromatographie. Diese Werte sind unabhängiger von Stromschwankungen und anderen Versuchsbedingungen. Die in Bild 1 gekennzeichneten Zonen geben die p_{H} -Bereiche mit maximalen Kurvenabständen an.

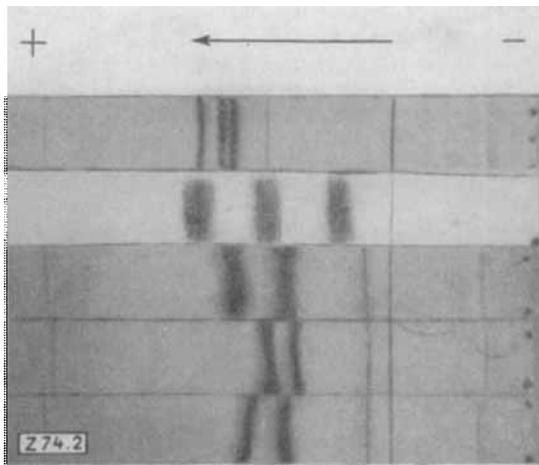


Bild 2

Beispiele für Trennungen von Phosphaten und Metaphosphaten bei $p_{\text{H}} = 10$ in Na-Borat/NaOH-Puffer. Das Phosphatbild unter UV-Licht wurde durch Markierung mit Kohle festgehalten

1. Ortho-/Di-/Triphosphat
2. Trimeta-/Triphosphat/4
Grahamsches Salz
3. „Na-Triphosphat I“ techn.
Fa. Albert
4. „Na-Triphosphat II“ techn.
Fa. Albert
5. „Na-Triphosphat III“ techn.
Fa. Albert

Prof. Dr. W. Grassmann, Regensburg, danken wir für die Überlassung der Apparaturen und der Fa. Chemische Werke Albert, Wiesbaden für materielle und finanzielle Unterstützung. Zahlreiche Messungen wurden von cand. rer. nat. E. Stückl, Regensburg, ausgeführt.

Eingeg. am 19. Juni 1953 [Z 74]

Zur Anfärbung von Phosphaten und Metaphosphaten auf Filterpapier

Von B. SANSONI

Institut für Anorgan. und Analyt. Chemie der Phil.-Theol. Hochschule Regensburg

Phosphate und Metaphosphate auf Filterpapier färbt man am besten durch die Molybdänblau-Reaktion nach *C. S. Hanes* und *F. A. Isherwood*^{1, 2, 3)}. Es wird über einige Varianten berichtet, welche bei den in vorstehender Notiz beschriebenen Elektrophoreseversuchen verwendet wurden.

1.) Die Reduktion des auf dem Papier erzeugten Molybdophosphat-Niederschlags zu Phosphomolybdänblau ist unübersichtlich und liefert nur innerhalb ganz bestimmter, eng begrenzter Zusammensetzungen des Molybdat-haltigen Sprühreagenzes befriedigende Anfärbungen, u. a. in der Zusammensetzung nach¹⁾. In anderen Fällen kann die Anfärbung grüne oder graue Farbtöne

¹⁾ *C. S. Hanes* u. *F. A. Isherwood*, *Nature* [London] 164, 1107 [1949].

annehmen oder sich sogar umkehren, so daß Phosphat-haltige Zonen weiß bleiben und der übrige Streifen gefärbt wird. Es wurde stets ohne Zusatz von HCl gearbeitet. Von den untersuchten Kombinationen aus 0,25 bis 0,50% wässriger HClO_4 und 0,06 bis 30,0% wässriger Ammoniummolybdat-Lösung hat sich als vorteilhaft eine Mischung aus 1 Vol. wässriger 5proz. HClO_4 + 1 Vol. wässriger 1proz. Ammoniummolybdat-Lösung erwiesen.

2.) Es wurde gefunden, daß die Reduktion des Molybdophosphat-Komplexes auf Papier anstatt durch H_2S sauberer und eleganter in einer Photoreaktion durch Belichten mit UV-Licht^{3a)}, besser intensivem Sonnenlicht, möglich ist. Röntgenlicht ist ohne Wirkung. Einen Vergleich der Empfindlichkeiten beider Reaktionen zeigt Tabelle 1.

Fleckengröße $4 \times 0,8 = 3,2 \text{ cm}^2$ auf Filterpapier Whatman I	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	H_2S	Sonnen- bzw. UV- Licht	H_2S	Sonnen- bzw. UV- Licht	H_2S	Sonnen- bzw. UV- Licht
Empfindlichkeit in γ/cm^2	0,14	0,14	0,35	0,35	0,15	0,15

Tabelle 1

Anfärbung von Phosphaten durch Molybdat-Reagens nach dem Entwickeln mit H_2S sowie Sonnenlicht. Bei den angegebenen Mengen tritt noch wahrnehmbare Blaufärbung ein.

3.) Der durch das Sprühreagens nach 1.) erzeugte gelbe Molybdophosphat-Komplex zeigt unter dem UV-Licht eine deutliche Fluoreszenzstrahlung, deren Intensitätsmaximum und geometrische Begrenzung mit der Gelbfärbung im sichtbaren Licht übereinstimmt. Die anschließend durch Reduktion mit H_2S oder UV-Licht erzeugte Phosphomolybdänblau-Färbung besitzt im sichtbaren Licht häufig ein hiervon deutlich verschiedenes Intensitätsmaximum, welches bei mehreren aufeinanderfolgenden Phosphat-Zonen bei den Elektrophoreseversuchen häufig sogar genau zwischen zwei UV-Maxima lag. Das UV-Phosphat-Bild kann durch Markierung mit einem Kohlestift festgehalten werden.

Auf Grund der Beobachtungen wird folgendes Verfahren verwendet: Das Phosphat- oder Metaphosphat-haltige Filterpapier (Elektrophoresestreifen) wird sorgfältig unter Vermeidung jeder Tropfenbildung mit der Reagenslösung (1 Vol. wässr. 5proz. HClO_4 + 1 Vol. 1proz. wässriger Ammoniummolybdat-Lösung) besprüht und über Nacht trocknen gelassen. In der Dunkelkammer wird der Streifen über einem gleich groß geschnittenen Streifen Photopapier auf einem schwach konvex gewölbten Holzbrett befestigt und kurze Zeit in 1–2 m Entfernung der aus einer Blende austretenden UV-Strahlung ausgesetzt. Das durch die Filterpapierschicht dringende UV-Licht wird an den Molybdat-haltigen Zonen unter Entstehung der langwelligeren Fluoreszenzstrahlung stärker absorbiert als an den nur Molybdat-haltigen Stellen. Das entwickelte Photopapier zeigt das der Betrachtung unter dem UV-Licht nach 3.) entsprechende Phosphat-Bild, während der anschließend noch länger mit UV-Strahlung belichtete Filterpapierstreifen das Phosphat-Bild nach der Phosphomolybdänblau-Reaktion zeigt und zur Ergänzung aufbewahrt wird. Da zur längeren Aufbewahrung ohnehin jedes Phosphomolybdänblau-Diagramm photographiert werden muß, ist die geschilderte Arbeitsweise recht einfach. Bei Anwesenheit z. B. einiger der in vorstehender Notiz genannten Puffergemische, welche ebenfalls mit Molybdat Komplexe bilden können, erfordern sämtliche genannten Anfärbverfahren einige Übung in der Unterscheidung des Grades der Blaufärbung.

4.) Gelegentlich wurden Phosphate und Metaphosphate durch Besprühen mit einer 1proz. wässrigen Silbernitrat-Lösung und anschließender Reduktion (z. B. durch Sonnenlicht) oder Entwicklung mit H_2S -Atmosphäre markiert. Die Phosphat- und Metaphosphat-haltigen Zonen werden weniger stark geschwärzt als die übrigen Stellen.

Ich danke Dr. A. Wacker, Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen, für Diskussionen über papierchromatographische Methoden bestens.

Eingeg. am 19. Juni 1953 [Z 75]

²⁾ *J. P. Ebel* u. *Y. Volmar*, *Compt. rend. hebdomadaire des Séances Acad. Sci.* 233, 415 [1951].

³⁾ a) *R. S. Bandorski* u. *B. Axelrod*, *J. biol. Chemistry* 193, 405 [1951]; b) *W. E. Trevelyan*, *D. P. Procter* u. *J. S. Harrison*, *Nature* [London] 166, 444 [1950]; c) *S. Burrows*, *F. S. M. Grylls* u. *J. S. Harrison*, ebenda 170, 800 [1952]; d) *R. Markham* u. *J. D. Smith*, *Biochem. J.* 45, 294 [1949].