

Über die chromatographische Spaltungsmöglichkeit von Racematen an Stärke

Von Dr. H. KREBS, Dipl.-Chem. J. DIEWALD
und Dr. J. A. WAGNER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Kürzlich haben wir gezeigt, daß es möglich ist, racemische, oktaederförmig gebaute Neutralkomplexe und Komplexsalze chromatographisch an Stärke zu zerlegen¹⁾. Das in der Zwischenzeit gesammelte Versuchsmaterial gestattet, folgende Regeln abzuleiten:

- 1.) Oktaederförmig gebaute Neutralkomplexe und Komplexsalze sowie organische Racemate lassen sich an Stärke nicht spalten, wenn sie in Wasser oder Gemischen von Wasser mit organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton) unlöslich sind.
- 2.) Die Trennwirkung ist in wässriger Lösung besser als in wasserhaltigen Lösungsmitteln.
- 3.) Eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung zur Spaltung oktaederförmiger Neutralkomplexe und Komplexsalze ist die Anwesenheit mehrerer polarer Gruppen in der zu trennenden Verbindung, damit die Asymmetrie sich auch über eine Reihe von Verknüpfungsstellen (z. B. Wasserstoff-Brücken zu den Hydroxyl-Gruppen der Stärke) genügend bemerkbar macht.
- 4.) Organische Racemate, deren asymmetrisches C-Atom mit aliphatischen Gruppen verbunden ist, in welchen freie Drehbarkeit herrscht, lassen sich an Stärke nur zerlegen, wenn mehrere (drei) Verknüpfungsstellen vorhanden sind (vgl. Dreipunktsregel von C. E. Dalglish²⁾).
- 5.) Es genügt eine polare Gruppe, wenn das asymmetrische C-Atom direkt mit dieser verbunden ist und außerdem mit großen und starren Resten (z. B. Phenyl-Rest).
- 6.) Aminosäuren lassen sich, auch wenn Bedingung 5 nicht erfüllt ist, immer dann spalten, wenn die Amino-Gruppe benzyliert wird. Manchmal genügt auch Acetylierung oder Formylierung.

Die Regeln werden durch folgende Beispiele belegt:

- Zu 3.): spaltbar: vgl. ³⁾.
nicht spaltbar: $[\text{Co en}_2\text{x}_2]^{n+}$ mit $\text{x}_2 = (\text{NH}_3)_2; (\text{NH}_3)_2\text{Cl}; (\text{H}_2\text{O})_2; (\text{H}_2\text{O})(\text{OH}); \text{Cl}_2; (\text{SCN})_2; \text{C}_2\text{O}_4; \text{SO}_4; \text{SO}_3; \text{S}_2\text{O}_3$.
- Zu 4.): spaltbar: Traubensäure, Apfelsäure, Asparaginsäure.
nicht spaltbar: Alanin, Phenylalanin, Methionin, Isoleucin, Tryptophan.
- Zu 5.): spaltbar: Phenylchloroessigsäure, Mandelsäuremethylester, Mandelsäuremethylester, ferner Mandelsäure, C-Phenylglycin, Sympatol, Adrenalin.
- Zu 6.): spaltbar: Benzoylalanin, Benzoylsoleucin, Acetylphenylalanin, Formylphenylalanin.
nicht spaltbar: Acetylalanin.

Bei einmaligem Durchlauf durch eine Stärkesäule betrug die bisher maximal erreichte Aktivierung in einer Fraktion 65 % (bei der Mandelsäure). Fraktionen mit 30proz. Aktivierung traten häufig auf.

Eingeg. am 17. Oktober 1955 [Z 257]

Umsetzung von Glyoxal-phenylosazonen mit Diazoniumsalzen

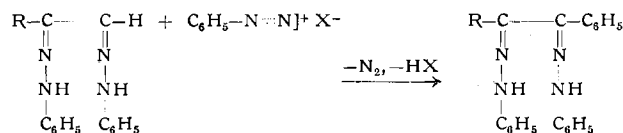
Über Formazyl-Verbindungen VII⁴⁾:

Von Doz. Dr. W. RIED, Dipl.-Chem. K. SOMMER⁵⁾
und H. DICKHÄUSER

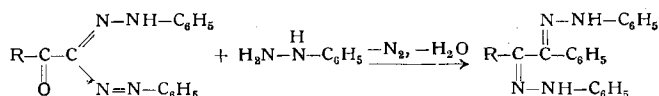
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt/Main

Aldehyd-phenylhydrazone kuppeln mit Diazoniumsalzen zu Formazanen⁶⁾; Aldoxime kuppeln nicht. ω -Phenyl-hydrazone von α -Ketoaldehyden kuppeln glatt zu C-Acyl-formazanen⁷⁾, die entspr. ω -Oxime setzen sich mit Diazoniumsalzen unter Stickstoff-Abspaltung zu Monoximen von α,β -Diketonen um⁸⁾. Im Rahmen unserer Arbeiten über neue Formazane haben wir auch Phenylosazone von substituierten Glyoxalen unter den für die Formazan-Bildung üblichen Bedingungen mit Diazoniumsalzen zur Reaktion gebracht. Unter heftiger N_2 -Entwicklung tritt dabei Kupplung

ein und als Reaktionsprodukte werden in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit die Phenylosazone von α,β -Diketonen erhalten. Es tritt also bei der Umsetzung Austausch des Aldehyd-Wasserstoffs gegen den Acyl-Rest ein.



Behandelt man C-Acylformazane mit Phenyl-hydrazin-Lösung in kalter, essigsaurer Lösung, so tritt ebenfalls Stickstoff-Entwicklung ein und es resultiert das Osazon eines α,β -Diketons, das mit dem auf umgekehrtem Weg gewonnenen identisch ist.



Die Reaktion ist von Bedeutung für die Konstitutionsbeurteilung von Mischosazonen der Zucker, die vor allem von G. Hensecke⁹⁾ untersucht werden. Befindet sich z.B. die Phenyl-hydrazon-Gruppierung am C-Atom 1 im Zucker, so tritt unter Stickstoff-Verlust Kupplung zum Osazon eines Zucker-1,2-Diketons ein, steht am C-Atom 1 aber die Methyl-phenylhydrazon-Gruppierung, so findet keine Kupplung statt. Daraus ergibt sich ohne weiteres die Konstitution der Mischosazone.

Auch mit aliphatischen Diazo-Verbindungen haben wir eine Reihe von Umsetzungen ausgeführt, über die wir demnächst ausführlich berichten werden.

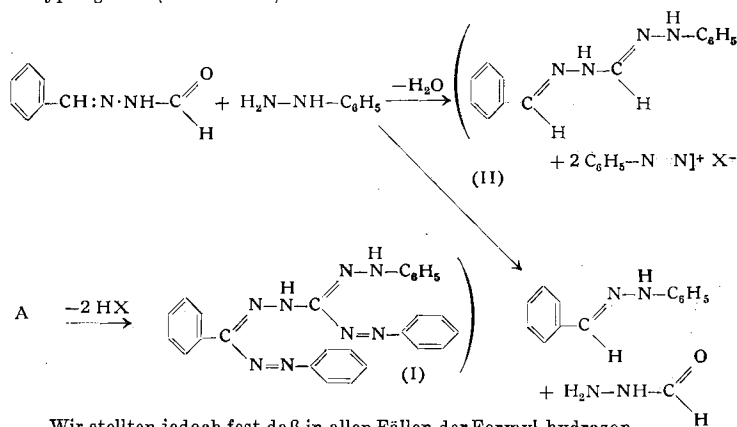
Eingeg. am 14. Oktober 1955 [Z 254]

Austausch der Formylhydrazon-Gruppe gegen den Phenylhydrazin-Rest in Aldehyd- und Keton-formyl-hydrazonen Über Formazyl-Verbindungen VIII

Von Doz. Dr. W. RIED und W. HENSEL¹⁰⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt/Main

In der Absicht, einen neuen Diormazan-Typ (I) zu verwirklichen, haben wir Benzaldehyd-formylhydrazon mit Phenylhydrazin unter verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Das erwartete Phenylhydrazon des Benzal-formylhydrazons sollte bei der Kupplung mit Diazoniumsalzen den neuen Diormazan-Typ ergeben (Reaktion A).



Wir stellten jedoch fest, daß in allen Fällen der Formyl-hydrazon-Rest gegen den Phenylhydrazin-Rest ausgetauscht wird (II).

Auch der umgekehrte Weg, Umsetzung des Hydrazino-formyl-hydrazons mit Benzaldehyd zeigte dieses Ergebnis (Reaktion B).

¹⁾ H. Krebs u. R. Rasche, Z. anorgan. allg. Chem. 276, 236 [1954].
²⁾ C. E. Dalglish, J. chem. Soc. [London] 1952, 3940.

³⁾ H. Krebs, R. Rasche, A. J. Wagner u. J. Diwald, diese Ztschr. 66, 329 [1954].

⁴⁾ VI. Mittell.: W. Ried u. H. Hillenbrand, Liebigs Ann. Chem. 590, 128 [1954].

⁵⁾ Teil d. Dissertation K. Sommer, Frankfurt/M. 1956.

⁶⁾ H. v. Pechmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3175 [1892]; E. Bamberger u. E. Wheelright, ebenda 25, 3201 [1892]; s. a. W. Ried, diese Ztschr. 64, 391 [1952].

⁷⁾ E. Bamberger u. H. Witter, J. prakt. Chem. (2) 65, 139 [1902].

⁸⁾ W. Borsche, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 737 [1907].

⁹⁾ G. Hensecke u. M. Bautze, ebenda 88, 62 [1955].

¹⁰⁾ Teil d. Dipl.-Arbeit W. Hensel, Frankfurt/M. 1956.