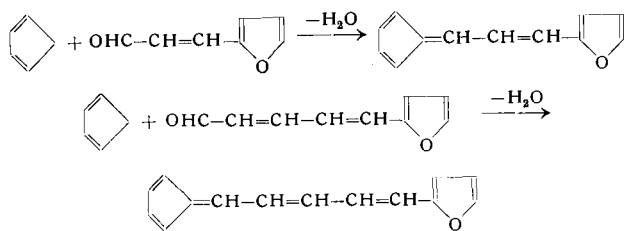
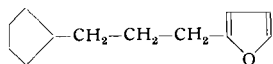


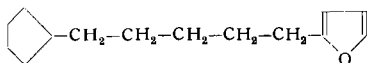
1-Cyclopentadienyliden-5-(furyl-2)-pentadien-1,3 aus Cyclopentadien und Furylpentadienal erhalten werden:



Es handelt sich ebenfalls um tiefrote, kristalline, leicht zersetzliche Stoffe, die nicht destillierbar sind. Beide Fulvene addieren bemerkenswerterweise kein Maleinsäureanhydrid. Sie lassen sich glatt partiell zum 1-Cyclopentyl-3-n-propyl-(furan-2):



bzw. zum 1-Cyclopentyl-5-n-pentyl-(furan-2) hydrieren:



Der intakt gebliebene Furan-Ring konnte in beiden Verbindungen durch Addition von Maleinsäureanhydrid nachgewiesen werden.

Eingegangen am 16. Mai 1956 [Z 349]

Der thermische Zerfall von gasförmigem Chlorheptoxyd

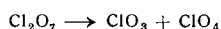
Von E. COLOCCIA, R. V. FIGINI
und Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Química
y Farmacia, Universidad de La Plata

Der Zerfall des Chlorheptoxyds in Chlor und Sauerstoff ist mit der sehr starken Wärmeentwicklung von 63400 cal je Mol verbunden¹⁾. Dies hat zur Folge, daß das Heptoxyd, falls es in Berührung mit leicht oxydierbaren Substanzen gebracht wird, zu heftigen Explosionen Anlaß geben kann. Reines Chlorheptoxyd ist jedoch relativ stabil.

Wir haben den thermischen Zerfall des Cl₂O₇ im Gaszustand zwischen 100 und 120 °C untersucht. Versuche mit Cl₂O₇-Partialdrucken von 1–80 Torr unter Zusatz von Chlor, Sauerstoff und Fluor bis zu 400 Torr in Gefäßen aus Pyrex und Quarz, deren Verhältnisse von Oberfläche zu Volumen um den Faktor 10 variierten, lieferten folgendes Ergebnis:

1.) Der Zerfall des Chlorheptoxydes erfolgt unter den angegebenen Bedingungen als völlig homogene monomolekulare Reaktion. 2.) Die Geschwindigkeitskonstante zeigt im Druckgebiet unterhalb von 10 Torr einen merklichen Abfall, bei 1 Torr hat sie etwa die Hälfte des Wertes von k_∞ erreicht. 3.) k_∞, die Konstante bei unendlich hohem Druck, läßt sich durch folgende Gleichung darstellen: k_∞ = 5,2 · 10¹⁵ · e^{–33,500/RT} sec^{–1}. 4.) Zur Aktivierung der Molekel tragen mindestens 20 Freiheitsgrade bei, d. h. also praktisch alle Freiheitsgrade der Molekel. (Die Zahl 20 erhält man unter der Annahme, daß bei jedem Stoß Energieausgleich stattfindet; für den Durchmesser des Cl₂O₇ wurde 7 Å angenommen). 5.) Der Zerfall des Heptoxydes liefert nicht sofort die Endprodukte, Chlor und Sauerstoff, sondern erfolgt über Zwischenprodukte, die ihrerseits wieder in hohem Ausmaß unter Zwischenbildung von Chlordioxyd weiter zerfallen. Bei Zusatz von Fluor kann dieses als Chlorylfluorid (FCIO₂) abgefangen werden. 6.) Der Primärprozeß des Chlorheptoxyd-Zerfalls wird durch die Zugabe von Fluor nicht beeinflusst (k_∞ behält seinen Wert bei). Es dürfte sich um folgende Reaktion handeln:



7.) Für die Spaltungsenergie der zentralen Cl–O-Bindung ergibt sich aus der Aktivierungsenergie unter der Berücksichtigung von

¹⁾ C. F. Goodeve u. A. E. L. Marsh, J. chem. Soc. [London] 1937, 1161.

20 Freiheitsgraden ein Wert von 48 Kcal, der mit dem mittleren Wert von 50 Kcal für die Bindungsenergie des Cl–O innerhalb dieser Molekel gut übereinstimmt.

Eingegangen am 19. Juni 1956 [Z 353]

Präparative Methode zur Isolierung von Nucleotiden an Cellulose

Von Dr. F. VESTER

z. Zt. Yale University, Dept. of Pharmacology, New Haven,
Connecticut (USA)

Es ist außerordentlich schwierig, wasserlösliche, anorganische Salze von den ebenfalls gut wasserlöslichen Nucleotiden schonend abzutrennen.

Auf dem Papierechromatogramm eignet sich wassergesättigtes Butanol wie die meisten unverzweigten Alkohole, sehr gut zur Abtrennung der Nucleotide, die dabei am Startpunkt verharren. Bei Cellulose-Pulver-Säulen dagegen wandern die Nucleotide mit Lösungsmitteln dieser Art wie z. B. auch mit absolutem Methanol mit den Salzen durch die Säule.

Von allen untersuchten Lösungsmittelgemischen eigneten sich nur solche mit sehr hoher NH₃-Konzentration. Unter ihnen besitzt die Mischung n-Butanol-16 n wäßriges NH₃ (4:1) solche ausgezeichnete Trennungseigenschaften und Spezifität für die Phosphorsäureester, daß nicht nur größere Mengen Salze, sondern auch Purine, Pyrimidine, Nucleoside und selbst einige Zucker und Aminosäuren quantitativ von der Cellulose entfernt werden, ohne daß dabei ein einziges der bisher getesteten Nucleotide, selbst nach längerem Spülen, eluiert wird. Die Nucleotide können dann mit wenig destilliertem Wasser in 93–98% Ausbeute desorbiert werden.

Die unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit von Cellulose-Pulver und -Papier mag von dem Pulverisierungsvorgang herrühren, bei welchem Wärme entsteht, die –CH₂OH-Gruppen zu Carboxyl-Gruppen oxydieren kann. Hierfür spricht das saure p_H des Pulvers (~4,2) gegenüber dem des Papiers (~6,5). Es liegen dann natürlich völlig andere Adsorptionsbedingungen vor, ähnlich wie bei präparierten Cellulose-Ionenaustauschern¹⁾. Die Notwendigkeit einer hohen Ammoniak-Konzentration mag damit erklärbar sein.

Salze	Basen	Nucleoside	Nucleotide
NH ₄ Cl, KCl, NaCl –	Thymin –	Thymidin –	Thymidinmono- u. diphosphat +
NH ₄ (HCO ₃) –	Uracil –	Uridin –	Uridinmonophosphat +
NH ₄ C(H ₂ CO ₃) –	Cytosin –	Cytidin –	Cytidinmono- u. diph. +
NaClO ₄ –	Adenin –	Adenosin –	Adenosinmono- u. triphosphat +
Na ₂ HPO ₄ , NaH ₂ PO ₄ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ + Na ₂ HAsO ₄ +	Guanin –	Guanosin –	Guanosinmonophosphat + Inosinmonophosphat +
– mit But.-Amm. eluierbar			
+ erst mit Wasser eluierbar			

Wie zu erwarten, verhalten sich Phosphate und Arsenate wie die Nucleotide.

Das Nucleotid-Gemisch wird neutralisiert und zur Trockene gebracht, die Substanz in wenig Wasser gelöst, mit etwa 1/20 der Gesamtmenge der vorher mit den Lösungsmitteln gründlich gewaschenen Cellulose verrieben, nach Trocknung pulverisiert, auf die ebenfalls trockene Säule (Äther) gesetzt und mit etwa der gleichen Menge Cellulose überdeckt und festgepreßt. (Etwa 1 g Substanz auf insgesamt 50 cm³ festgestopfter Cellulose, wobei der Nucleotid-Anteil 100 mg nicht überschreiten soll. Durchmesser zur Höhe der Säule etwa 1:2). Als Gefäße eignen sich gut leicht konische Trichter. Lösungsmittel wird in Abständen nachgegeben und zwischen durch mit einer Glasplatte abgedeckt, um kein NH₃ entweichen zu lassen. Es wird bei schwachem Vakuum gearbeitet. Nach genügender Elution mit n-Butanol-Ammoniak kann trockener Äther nachgegeben und wieder trocken gesaugt werden, um das folgende H₂O-Eluat frei von organischem Lösungsmittel zu haben. Die Cellulose-Säule ist wiederholt verwendbar.

Mein besonderer Dank gilt dem Scientists Research Projekt der ICA und der Regierung des Saarlandes für die Förderung der hiermit verbundenen Arbeiten.

Eingegangen am 14. Mai 1956 [Z 352]

¹⁾ Siehe z. B. E. A. Peterson u. H. A. Sober, J. Amer. chem. Soc. 78, 751 [1956].