

Diese überraschenden Unterschiede lassen sich auch mit der Niederspannungselektrophorese in der früher angegebenen „feuchten Kammer“¹⁾ feststellen. Es sei aber doch noch einmal auf die Vorteile hingewiesen, die die gekühlte Elektrophorese auf Stärke gegenüber der auf Papier bei den Proteinen hat. Wie bei den von uns untersuchten

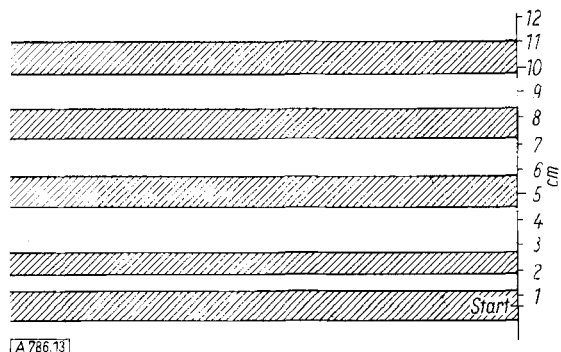


Bild 13

Auftrennung eines Rohextraktes von Rattenniere; Zonen mit Milchsäure-dehydrogenase-Aktivität sind gestrichelt. 6 h; 25 V/cm; Veronal-Puffer, p_H 8,8

Enzymen besonders empfindlich mit dem Sprühtest zu beobachten ist, werden sie wie wohl alle Proteine, an die Papierfaser adsorbiert. Im Papierpherogramm einer einheitlichen Milchsäure-dehydrogenase aus Herzmuskel zeigt sich eine enzymatische Aktivität, die von der weitest gewanderten Front bis zum Start hin über die ganze durchlaufene Fläche kontinuierlich abnimmt. Diese Adsorption läßt sich bei viel höheren Proteinkonzentrationen auch durch die Azokarmin-Färbung nachweisen. Ihretwegen ist auch die nachträgliche Elution von Enzymen aus Papierpherogrammen oder Cellulosepulver-Schichten mit den allergrößten Verlusten verbunden oder gar unmöglich. Hingegen gelingt es uns durch Elution aus den im Abklatsch lokalisierten Bezirken der Stärkeschicht in vielen Fällen über 90% der enzymatischen Aktivität wiederzugewinnen. Damit läßt sich die Trägerelektrophorese auf dem beschriebenen Apparat¹²⁾ natürlich auch zur Anreicherung und Reinigung von Enzymen heranziehen.

Eingegangen am 10. Dezember 1956 [A 786]

¹²⁾ Pherograph-Frankfurt, F. Hormuth, Inh. W. Vetter, Heidelberg-Wiesloch.

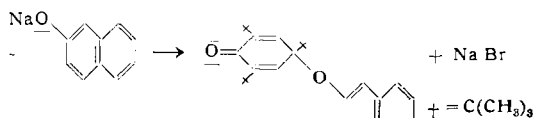
Zuschriften

Zur Dehydrierung von Phenolen

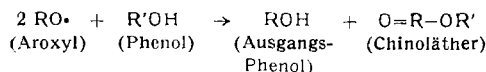
Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Dr. K. LEY
und Dipl.-Chem. G. SCHLECHTE

Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen

Wir beobachteten, daß Phenol und substituierte Phenole die intensiv farbigen Lösungen von Aroxylen momentan entfärben¹⁾. Auf zwei Mole des Aroxyls wird ein Mol des Phenols verbraucht. Die Hälfte des Aroxyls läßt sich leicht quantitativ als entspr. Phenol aus der Reaktionslösung herausarbeiten, doch das weitere Reaktionsprodukt des Aroxyls war aus dem schmierigen Rückstand nicht zu isolieren. Verwendet man aber mono- oder di-tert.-butyliertes Phenol oder auch β -Naphthol als Abfangmittel, so erhält man neben den den eingesetzten Aroxylen entspr. Phenolen gut kristallisierende, gelbliche Substanzen. Sie zerfallen thermisch u. a. unter Bildung der zur Reaktion verwandten Aroxyle (Rot- oder Blaufärbung). Die Verbindungen sind dimolekular und weisen im IR-Spektrum das chinolide Bandensystem bei 6μ auf. Der aus Tri-tert.-butylphenoxy-(1) (blaues Aroxyl) und β -Naphthol entstehende gelbliche Stoff ist nach allen Eigenschaften (Fp, IR-Spektrum, chem. Verhalten) identisch mit der aus folgendem chinoliden Bromid und β -Naphtholnatrium hergestellten Verbindung:



Die „Titration“ der Aroxyle mit Phenolen nimmt daher folgenden Verlauf:



Das zugesetzte Phenol wird vom stabilen Aroxyl monovalent dehydriert, wobei aus letzterem das entspr. Phenol und aus ersterem ein instabiles Aroxyl entsteht. Dieses lagert sich mit einem noch unverbrauchten stabilen Aroxyl zum Chinoläther zusammen. Eine Reaktion, die im Prinzip alle Aroxyle mit freien Radikalen eingehen können.

Durch diese mit einer ganzen Reihe unserer Aroxyle und verschieden substituierten Phenolen und Naphtholen ausgeführten Abfangmethode ist der erste Schritt der von R. Pummerer angenommenen primären Dehydrierung von Phenolen zu meist instabilen Aroxylen experimentell sichergestellt. Die Beobachtungen werfen zugleich ein Licht auf den Primärvorgang der Inhibitorwirkung von Aroxylen bei der Polymerisation und der Wirkung der diesen Aroxylen zu Grunde liegenden Phenole als Antioxydantien.

Eingegangen am 18. Februar 1957 [Z 443]

¹⁾ Vgl. Chem. Ber. 87, 927 [1954]; Chemiker-Z. 80, 618 [1956].

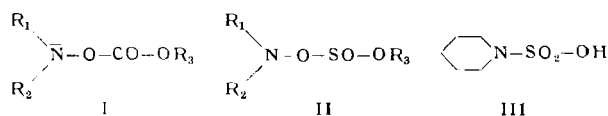
Sekundäre O-Acyl-hydroxylamine¹⁾

Von Dr. G. ZINNER

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität Marburg/L.

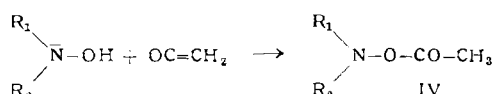
Chlorkohlensäure-ester, $\text{RO}-\text{COCl}$, geben in wässrigem Alkali mit N-Oxy-piperidin und anderen sek. Hydroxylaminen in guten Ausbeuten N-oxy-carbonsäure-ester (I), welche sich im Wasserstrahlvakuum destillieren lassen, bzw. kristallin sind. Bei Normaldruck erhitzt, zersetzen sie sich auch in indifferenten Lösungsmitteln vollständig. Es gelang nicht, die anfängliche Decarboxylierung zur Bildung von O- oder N-Alkyl-Derivaten auszunutzen.

Die $\text{RO}-\text{COCl}$ analogen Chlorsulfinsäure-ester bilden²⁾ entsprechend mit aliphatischen Hydroxylaminen (jedoch unter Feuchtigkeitsausschluß und mit wasserfreiem Pyridin als Protonenfänger) Dialkylamin-N-oxy-sulfinsäure-ester (II). Diese lassen sich bei 0,01 Torr destillieren, sind aber sehr unbeständig und werden auch bei tiefen Temperaturen alsbald zersetzt. Das unterscheidet sie von den isomeren Dialkyl-N-sulfonsäure-estern; auch verbrauchen sie im Gegensatz zu diesen 2 Mole Persäure.



Schwefeldioxyd reagiert mit dem Stickstoff der Hydroxylamine. So gibt N-Oxy-piperidin Piperidin-N-sulfonsäure (III), welche sich auch bei der Einwirkung von Schiff's-Reagens auf N-Oxy-piperidin unter Regeneration des freien Fuchsin bildet³⁾ und die auch durch Verseifen von Piperidin-N-sulfochlorid erhalten wurde.

Acylierung sek. Hydroxylamine ist schließlich durch Anlagerung an Doppelbindungen möglich. So entstehen mit Keten N-Oxy-acetylamine (IV).



Piperidin-N-oxy-carbonsäure-methylester Kp 13 mm 98 °C
Piperidin-N-oxy-carbonsäure-äthylester Kp 20 mm 120 °C
Piperidin-N-oxy-carbonsäure-benzylester Fp 66 °C (aus Petroläther)
Diäthylamin-N-oxy-carbonsäure-methylester Kp 10 mm 54–56 °C
Piperidin-N-oxy-sulfinsäure-äthylester Kp 0,01 mm 85 °C
Piperidin-N-sulfonsäure-methylester Kp 0,01 mm 90 °C

¹⁾ 2. Mitteilung zur Chemie des N-Oxy-piperidins. 1. Mitt. in Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 289/61, 714 [1956].

²⁾ Vgl. hierzu auch G. Zinner, diese Ztschr. 69, 93 [1957].

³⁾ G. Zinner, Z. analyt. Chem. (im Druck).

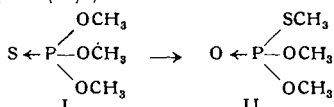
Piperidin-N-sulfonsäure-äthylester K_p 0,01 mm 90–95 °C
 Diäthylamin-N-oxy-sulfonsäure-methylester K_p 0,01 mm 75 °C
 Piperidin-N-sulfonsäure F_p 198 °C (Zers.; aus Wasser)
 N-oxy-acetyl-piperidin K_p 10 mm 76 °C
 N-Oxy-acetyl-diäthylamin K_p 10 mm 46–48 °C
 Die Temperatur-Angaben bei 0,01 mm Hg beziehen sich auf das Luftbad.
 Eingegangen am 19. Februar 1957 [Z 439]

Zum Verhalten von Thionophosphorsäureestern bei höheren Temperaturen

Von Dr. G. HILGETAG, Dipl.-Chem. G. SCHRAMM
 und cand.-chem. H. TEICHMANN

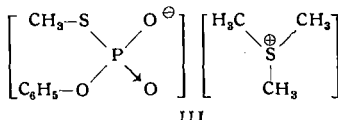
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
 der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Es ist mehrfach die Ansicht geäußert worden, daß Thionophosphorsäureester bei höheren Temperaturen sich mit mehr oder weniger guten Ausbeuten immer in die isomeren Thiolphosphate umlagern lassen^{1, 2)}, z. B. Trimethyl-thionophosphat (I) in Trimethyl-thiophosphat (II)¹⁾.

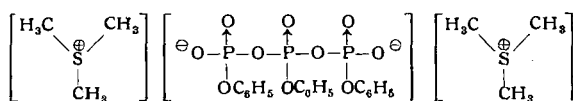


Bei Untersuchungen an einigen Thionophosphaten haben wir gefunden, daß im obigen Sinne eindeutig verlaufende Isomerisierungen an gewisse konstitutive Voraussetzungen geknüpft sind.

Nahezu quantitative Isomerisierungen erhielten wir nur bei den Monoalkyl-diaryl-thionophosphaten (z. B. bei Diphenyl-methyl-thionophosphat und Bis-(p-nitrophenyl)-methyl-thionophosphat). Dagegen zeigten Dimethyl-aryl-thionophosphate und I ein abweichendes Verhalten. In diesen Fällen erhielten wir nach dem Verschwinden des Thionoschwefels statt der jeweils erwarteten isomeren Thiolester sirupöse Reaktionsprodukte, die in der Hauptsache aus kondensierten Phosphaten und vor allem aus einem Gemisch verschiedener Trimethyl-sulfoniumphosphate bestehen. Z.B. konnten wir aus dem nach 14 h Erhitzen des Dimethyl-phenyl-thionophosphats auf 135 °C anfallenden Reaktionsgemisch die Substanzen III und IV als kristallisierte Reaktionsprodukte isolieren, deren Konstitution durch Synthese sichergestellt wurde. IV ist, wie durch Syntheseveruche wahrscheinlich gemacht werden konnte, erst sekundär aus einem Thioltriphosphat entstanden.



III



IV

Das unterschiedliche Verhalten dieser beiden Gruppen von Thionophosphaten drückt sich auch in den Kurvenbildern aus, die den zeitlichen Verlauf der Abnahme des Thionoschwefels bei einer gewählten Reaktionstemperatur darstellen.

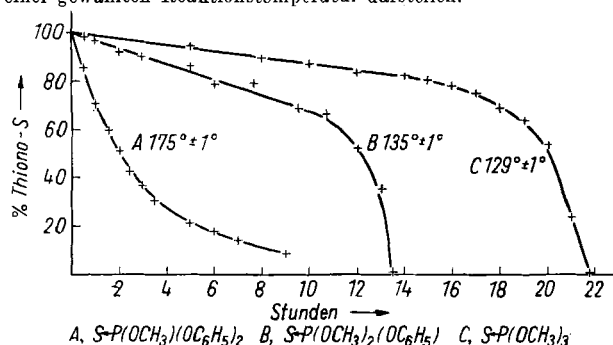


Bild 1. Zeitliche Abnahme des Thionoschwefels

- ¹⁾ E. G. Emmett u. H. O. Jones, J. Chem. Soc. [London] 1911, 713.
²⁾ G. Schrader: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen; Verlag Chemie, Weinheim, 2. Aufl., S. 54, 75. A. Henglein, G. Schrader u. R. Mühlmann, Z. analyt. Chem. 141, 276 [1954]. A. Henglein u. G. Schrader, Z. Naturforsch. 10b, 12 [1955]. R. L. Metcalf u. R. B. March, J. econ. Entomol. 46, 288 [1953]. T. R. Fukuto u. R. L. Metcalf, J. Amer. chem. Soc. 76, 5103 [1954].

Ursache des raschen Abfalls des Thionoschwefels gegen Ende der Reaktion bei den Kurven B und C ist, daß in dieser Phase durch Kondensationsreaktionen der intermediär entstehenden Thiolphosphate Dimethylsulfid gebildet wird, das in den Reaktionsablauf als „Beschleuniger“ eingreift.

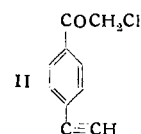
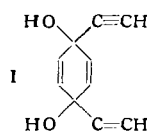
In der Gruppe der Diaryl-methyl-thionophosphate läßt sich die Isomerisierung ebenfalls durch kleine Mengen Dimethylsulfid oder durch andere nucleophile Reagentien, wie z. B. durch Dimethylanilin, Thioharnstoff oder auch durch Natrium-O,O-diphenyl-thiophosphat stark beschleunigen. Wir sind der Meinung, daß in dieser Gruppe von Thionophosphaten die nicht katalysierte echte Isomerisierung als eine kryptoionische Reaktion und die durch die oben genannten Zusätze stark beschleunigte Umlagerung als ionogene Kettenreaktion diskutiert werden kann.

Eingegangen am 18. Januar 1957 [Z 440]

Umsetzung von Chinonen mit Acetylen

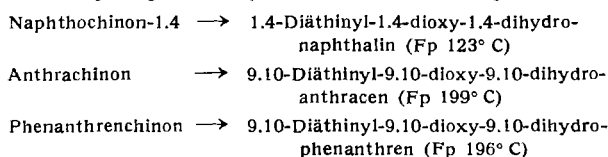
Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. H. J. SCHMIDT
 Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Die Anlagerung von Acetylen an p-Benzochinon mit Natrium in flüssigem NH₃ gibt in 25 % Ausbeute 1,4-Diäthynyl-1,4-dioxy-cyclohexadien-2,5 (I) (Fp 196 °C). I ist in neutralen und alkalischen Medium beständig und kann unzersetzt sublimiert werden. Der Strukturbeweis gelang durch Hydrierung zum 1,4-Diäthyl-cyclohexandiol-1,4 (Fp 144 °C), das auch durch Anlagerung von Acetylen an Cyclohexandion-1,4 zum 1,4-Diäthynyl-cyclohexandiol-1,4 (Fp 202 °C) und nachfolgende Hydrierung erhalten wurde.

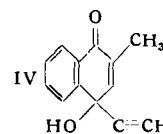
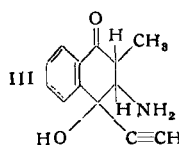


Bei der Einwirkung von verd. HCl auf I entsteht unter starker Wärmeentwicklung infolge Aromatisierung ein chlorhaltiges Produkt vom Fp 92 °C, das auf Grund der Abbaureaktionen als p-Äthynylchloracetophenon II erkannt wurde.

Die Anlagerung von Acetylen an andere Chinone ergibt:



Acenaphthenchinon liefert unter den Reaktionsbedingungen nur Acenaphthazin. 2-Methyl-naphthochinon führt zu einem Gemisch zweier Substanzen, vermutlich III und IV. III läßt sich leicht in IV überführen, z. B. durch Erhitzen über den Fp oder beim Erwärmen mit konz. Sodablösung.

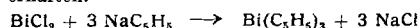


Eingegangen am 25. Februar 1957 [Z 442]

Wismut-tri-cyclopentadienyl

Von Doz. Dr. E. O. FISCHER und cand. chem. S. SCHREINER
 Anorganisch-chemisches Laboratorium der T.H. München

Durch Umsetzung von BiCl₃ mit NaC₅H₅ in polaren, protonen-inaktiven Lösungsmitteln (z. B. Tetrahydrofuran) in der Kälte und Umkristallisation unter sehr schonenden Bedingungen aus Petroläther wurde rotoranges Wismut-tri-cyclopentadienyl Bi(C₅H₅)₃ erhalten.



Die nur in der Kälte unverändert haltbare, in langen Nadeln kristallisierende, sehr oxydationsempfindliche Verbindung löst sich unter N₂ rotbraun in üblichen organischen Solventien (Benzol, Äther, Petroläther). Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol ergab 409,6 (ber. 404,3). Die Substanz wandelt sich bei ~ + 20 °C rasch und irreversibel in eine schwarze Modifikation um, welche unter Polymerisationserscheinungen altert und unlöslich wird. Beide Formen sind diamagnetisch und werden in H₂O bereits bei Raumtemperatur hydrolytisch zersetzt unter Abspaltung von freiem C₅H₆. Noch vor dem Schmelzen oder