

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

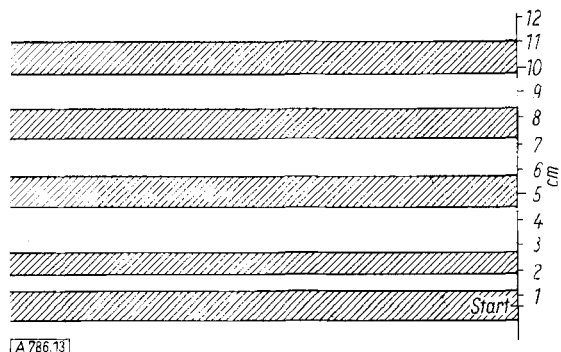


Bild 13

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.

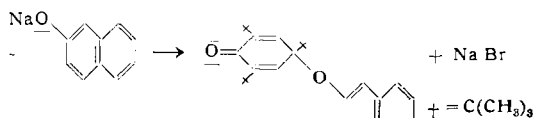
Zuschriften

Zur Dehydrierung von Phenolen

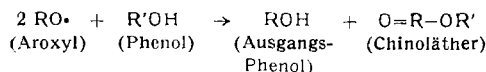
Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Dr. K. LEY
und Dipl.-Chem. G. SCHLECHTE

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 Terti.-butylphenoxyl-(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].

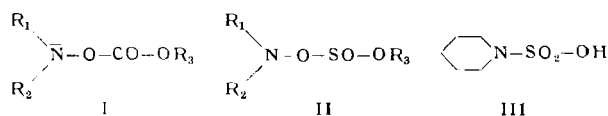
Sekundäre O-Acyl-hydroxylamine¹⁾

Von Dr. G. ZINNER

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

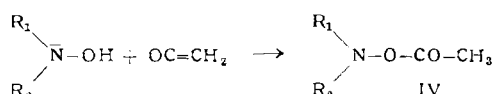
Chlorkohlensäure-ester, $\text{RO}-\text{COCl}$, geben in wässrigem Alkali mit N-Oxy-piperidin und anderen sek. Hydroxylaminen in guten Ausbeuten N-oxy-carbonsäure-ester (I), welche sich im Wasserstrahlvakuum destillieren lassen, bzw. kristallin sind. Bei Normaldruck erhitzt, zersetzen sie sich auch 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 K_p 13 mm 98 °C
Piperidin-N-oxy-carbonsäure-äthylester K_p 20 mm 120 °C
Piperidin-N-oxy-carbonsäure-benzylester F_p 66 °C (aus Petroläther)
Diäthylamin-N-oxy-carbonsäure-methylester K_p 10 mm 54–56 °C
Piperidin-N-oxy-sulfinsäure-äthylester K_p 0,01 mm 85 °C
Piperidin-N-sulfonsäure-methylester K_p 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).