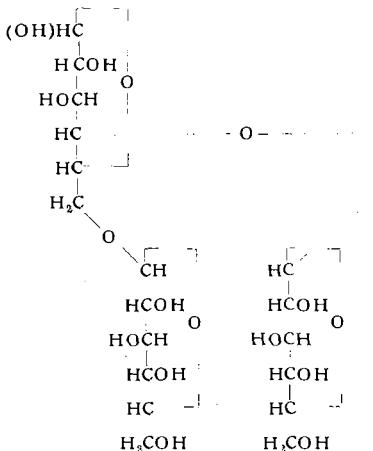


Butanol-Pyridin-Wasser (6:1:1) wird  $\alpha$ -D-Glucosido-4',6'-benzal-maltose (IV) rein und kristallin erhalten,  $F_p$ : 175–177 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +70^\circ$  (Methanol/W. 2:1;  $c = 0,8$ ).  $R_f$ -Wert: 0,31 (Whatman I, n-Butanol-Pyridin-Wasser 3:1:1, aufsteigend, entwickelt mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung).  $R_f$ -Wert der 4',6'-Benzal-maltose unter gleichen Bedingungen: 0,57. Der Benzal-Rest von IV lässt sich hydrierend mit  $H_2/Pd$ -Mohr in Methanol/Essigester bei  $p_H$  4–5 abspalten. Hierbei wird das Trisaccharid jedoch schon in sehr geringem Umfange in Disaccharid und D-Glucose hydrolysiert. Präparativ-papierchromatographisch kann das Trisaccharid von seinen Spaltungprodukten getrennt und rein erhalten werden. Es ist jedoch bisher noch nicht kristallisiert.  $R_f$ -Wert der  $\alpha$ -D-Glucosido-maltose unter obigen Bedingungen: 0,04;  $R_f$ -Wert von Maltose: 0,10.



Eingegangen am 5. August 1957 [Z 500]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. —<sup>1)</sup> A. Klemm, Chem. Ber. 89, 2583 [1956]; über enzymatische Synthesen s. R. W. Bailey, S. A. Barker, E. J. Bourne u. M. Stacey, Nature [London] 176, 1164 [1955]; S. A. Barker, E. J. Bourne, P. M. Grant u. M. Stacey, ebenda 178, 1221 [1956]. —<sup>2)</sup> N. K. Richtmyer, J. Amer. chem. Soc. 56, 1633 [1934].

## Röntgen-Emissionsspektralanalyse fester Stoffe

Von Dr. R. BOCK und Dr. M. HERRMANN

Analytisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst A.G.

Bei der Emissionspektralanalyse bringt das Zumischen eines inneren Standards den Vorteil, daß Schwankungen der Anregung und Änderungen der Zusammensetzung der Probe sich auf Analysen- und Vergleichslinie gleichsinnig auswirken, so daß eine Verringerung der Analysenfehler eintritt.

Ein Versuch, die Zumschungsmethode auf die Röntgenspektralanalyse fester, pulverförmiger Stoffe anzuwenden, gab erst nach dem Emulgieren der Pulvergemische in einer flüssigen Phase brauchbare Ergebnisse.

2,00 g der zu analysierenden festen Substanz (verwendet wurde ein Pflanzenschutzmittel mit ca. 2 % Hg) wurden mit 23,0 g Paraffinum liquidum DAB 6, 7,00 g Emulgator STS<sup>1)</sup> und 50,0 mg Bi (als Nitrat in 10,0 ml  $H_2O$  gelöst) in ein 150 ml-Becherglas gefüllt. Dann emulgierte man das Gemisch durch Auf- und Niederstoßen einer runden Polyäthylen-Siebplatte mit aufgeschweißtem Stiel, deren Durchmesser dem des Becherglases angepaßt war. Zugabe von einigen mg eines öllöslichen Farbstoffes (Sudanrot) ließ erkennen, wann das Gemisch homogen war (nach ca. 2–3 min); längeres Emulgieren bewirkte trotz gelegentlich auftretender Einschlüsse von Luft keine vergrößerten Fehler, da die Bi- und die Hg-Linie gleich stark beeinflußt wurden. Bei dem angegebenen Wassergehalt waren die Emulsionen gerade noch frei fließend.

	$t_{Bi}$ $t_{Hg}$	% Hg		$t_{Bi}$ $t_{Hg}$	% Hg
lose Schüttg.	0,628	2,12	Emulsionen	0,641	2,20
	0,612	2,02		0,643	2,21
	0,622	2,08		0,649	2,24
	0,617	2,05		0,641	2,20
	0,627	2,12		0,645	2,22
Preßlinge	0,637	2,18			
	0,720	2,65			
	0,746	2,83			
	0,547	1,64			
	0,622	2,08			

Tabelle 1

Reproduzierbarkeit der röntgenanalytischen Hg-Bestimmung in Pulvern bei verschiedener Vorbereitung der Proben

Die fertige Emulsion wurde in den Präparatenhalter des Gerätes gefüllt (Norelco-Gerät der Fa. Philips) und mit 30 kV und 10 mA angeregt. Wegen der Wolfram-Linien der Röhre wurde die Hg-L $\beta_1$ -Linie ( $2\Theta = 30,19^\circ$ , LiF-Kristall) mit der Bi-L $\alpha_1$ -Linie ( $2\Theta = 32,97^\circ$ , LiF-Kristall) verglichen. Zum Ausschalten der statistischen Fehler zählte man bei jeder Wellenlänge  $5 \times 25600$  Impulse und bildete das Verhältnis der Zählzeiten. Auf einer in gleicher Weise mit verschiedenen Quecksilber-Gehalten (bei konstantem Bi-Zusatz) hergestellten Eichkurve wurde der Hg-Gehalt des Präparates abgelesen.

Tabelle 1 zeigt die Verhältnisse der Zählzeiten  $\frac{t_{Bi}}{t_{Hg}}$  a) für einfaches Einschütten von Pulvermischungen (ca. 15 min auf einer Mörsermühle gemischt), b) für Tablettentreiblinge (bei 10–12 t/cm<sup>2</sup> gepreßt), c) für Emulsionen nach obiger Vorschrift.

Stets wurde die gleiche Ausgangsstoffsubstanz verwendet und jede der drei Methoden mit 5 getrennt angesetzten Proben wiederholt. Die Reproduzierbarkeit war bei den Emulsionen eindeutig am besten.

Wir danken Herrn Sever Nusret für Hilfe bei einem Teil der Versuche.

Eingegangen am 27. August 1957 [Z 506]

1) Nichtionogenes Äthylenoxyd-Kondensationsprodukt der Farbwerke Hoechst AG.

## Metall-cyclopentadienyle des Indiums<sup>\*)</sup>

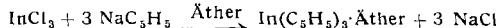
Von Doz. Dr. E. O. FISCHER  
und Dipl.-Chem. H. P. HOFMANN

Anorganisch-chemisches Laboratorium der T. H. München

0,6 g (0,025 Mol) metallisches Na wurden unter  $N_2$  mit 2,5 ml (0,031 Mol)  $C_5H_6$  in 100 ml absol. Diäthyläther in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren und  $H_2$ -Entwicklung in der Wärme am Rückflußkühler in 4–6 h zu  $NaC_5H_6$  umgesetzt. Nach Zugabe von 1,7 g (0,0077 Mol) festem  $InCl_3$  wurde unter Luftabschluß 3–4 h weiter erhitzt und anschließend im Vakuum das Solvens erschöpfend abgezogen. Aus dem verbliebenen trockenen Rückstand ließen sich bei einer Hochvakuumsublimation durch langsame Temperatursteigerung bis auf 150 °C 0,9 g (65 % d.Th.) blaßgelbliches Indium(I)-cyclopentadienyl,  $In(C_5H_5)_3$ , in charakteristischen Kristallbüscheln mit bis zu 2 cm langen Nadeln erhalten. Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylglykolaether sind gleichfalls als Lösungsmittel verwendbar.  $In(C_5H_5)_3$  (179,8) ber.: In 63,81%; C 33,39%; H 2,80%; gef.: In 63,44%; C 33,35%; H 2,86%.

Die bei der unter teilweiser Zersetzung verlaufenden Resublimation bereits bei 50 °C leicht flüchtige, gegen Oxydationseinflüsse selbst in Spuren unter Abscheidung eines Metallspiegels extrem empfindliche Verbindung ist unter  $N_2$  in Benzol einigermaßen, in Petroläther und Äther kaum noch löslich. Gegenüber  $H_2O$  ist sie indifferent, setzt man jedoch etwas verd.  $H_2SO_4$  zu, so reagiert sie sofort unter Aufschäumen. Es läßt sich bei  $In(C_5H_5)_3$  kein Fp beobachten, ab 110 °C tritt langsam Zersetzung unter Dunkelfärbung ein (an Luft in wenigen Minuten unter prächtig irisierendem Farbenspiel). Die magnetische Untersuchung ergab entsprechend molaren Suszeptibilitäten von  $\chi_{Mol}^{290\text{ K}} = -61 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^3/\text{Mol}$  bzw.  $\chi_{Mol}^{77\text{ K}} = -80 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^3/\text{Mol}$  den zu erwartenden Diamagnetismus<sup>1)</sup>. Die Kristalle zeigen schwache Lichtempfindlichkeit bei direkter Sonnenbestrahlung.

Die Entstehung der Verbindung ist gemäß:



und nachfolgenden thermischen Zerfall des Ätherats zu erklären. Das dabei auch in sehr geringer Menge auftretende, bisher gleichfalls unbekannte, wesentlich schwerer flüchtige Indium-tricyclopentadienyl,  $In(C_5H_5)_3$ , ließ sich durch besonders rasches Erhitzen des Reaktionsrückstandes bis auf 155–165 °C durch Sublimation in etwa 0,2 % Ausbeute in Form goldgelber Kristalle abfangen. Diese zeigen bei der Resublimation bei 160 °C hauptsächlich den zu erwartenden Zerfall in  $In(C_5H_5)_3$ .  $In(C_5H_5)_3$  (310,0) ber.: In 37,02%; C 58,11%; H 4,88%; gef.: In 36,50%; C 56,49%; H 4,99%.

Das bevorzugte Auftreten des  $In(C_5H_5)_3$ , welches die erste metallorganische Verbindung des In(I) darstellt, erklären wir uns wie bei  $TiC_5H_5$ <sup>2)</sup>, welches, als Metallorganyl betrachtet, gleichfalls Oxydationszahlanomalie aufweist, durch die komplexe  $\pi$ -Elektronenbindung des  $C_5H_5$ -Restes. Wir nehmen wie auch bei diesem wiederum eine Kegel- bzw. sandwich-Struktur der Moleköl an. Das zentral sitzende  $In^{+1}$  erreicht nach unserer Vorstellung durch drei koordinative  $\pi$ -Elektronenkovalenzen des aromatisierten

$C_5H_5^-$ -Anions eine Auffüllung seiner 3 freien 5p-orbitals bis zur Xenon-Konfiguration, so daß die Stabilisierung der sonst ungewöhnlichen Oxydationszahl + 1 für das Metall verständlich erscheint.

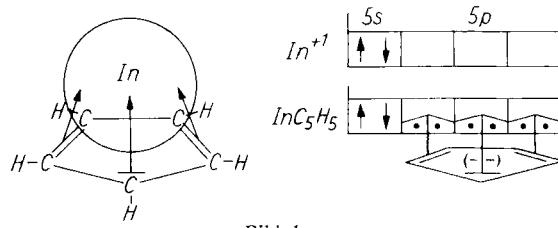


Bild 1

Unsere Untersuchungen, besonders auch über die Molekellgestalt des  $In(C_5H_5)_3$ , werden fortgesetzt.

Wir danken der Duisburger Kupferhütte für Überlassung von Indium, der Wacker-Chemie G. m. b. H. München für eine Forschungsbeihilfe.

Eingegangen am 29. August 1957 [Z 507]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — 1) Messungen von cand. phys. W. Meer, Physik. Inst. der T. H. München. — 2) H. Meister, DBP, 942989 vom 25. 6. 1954. E. O. Fischer, Vortrag GDCh-Ortsverband Krefeld 1956; vgl. diese Ztschr. 69, 207 [1957]. H. Meister, ebenda 69, 533 [1957].

### Analyse von Aminosäure-Gemischen mittels Gas-Verteilungschromatographie

Von Dr. E. BAYER, K.-H. REUTHER und F. BORN

Forschungs-Institut für Rebzüchtung, Abteilung Biochemie und Physiologie, Geilweilerhof über Landau/Pfalz

Mittels der von James und Martin<sup>1)</sup> entwickelten Gas-Verteilungschromatographie lassen sich Aminosäureester rasch im Mikromaßstab trennen und somit Aminosäuren identifizieren.

Die nach E. Fischer<sup>2)</sup> aus Aminosäure-Gemischen oder neutralisierten Protein-Hydrolysaten durch Einleiten von Salzsäure in methanolische Suspensionen erhaltenen Aminosäure-methylester-hydrochloride werden mit Natronlauge in die freien Aminosäure-ester übergeführt, die man durch Ausschütteln mit Diäthyläther abtrennt. Die ätherischen Lösungen können direkt oder nach Abdampfen des Äthers in der Gasphase chromatographiert werden. Hierzu wurde eine selbstregistrierende Apparatur<sup>3)</sup> entwickelt, mit der bis  $K_p 350^\circ\text{C}$  getrennt werden kann. Die am Ende der Chromatographiesäulen austretenden Ester werden mit einer bis  $200^\circ\text{C}$  benutzbaren Wärmeleitfähigkeitskammer<sup>4)</sup> registriert.

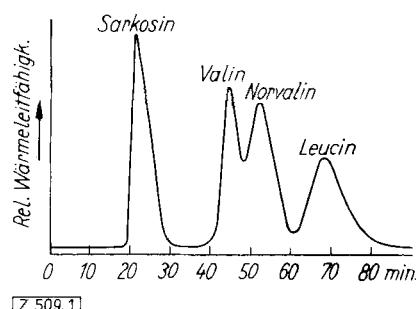


Bild 1

Gaschromatographische Trennung von Sarkosin-, Valin-, Norvalin- und Leucinmethylester. Säule: 5 m; 50 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ;  $130^\circ\text{C}$

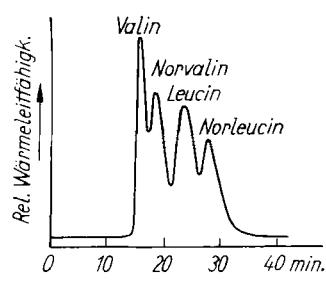


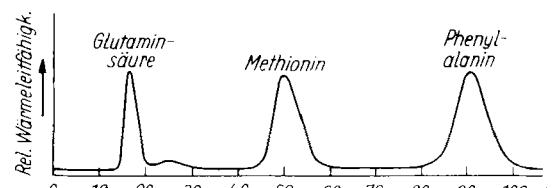
Bild 2

Gaschromatographische Trennung von Valin-, Norvalin-, Leucin- und Norleucinmethylester. Säule: 3 m; 100 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ;  $138^\circ\text{C}$

Als stationäre, flüssige Phase hat sich Silicon-Hochvakuumfett C bewährt, welchem zur Vermeidung zu starker „Schwanzbildung“ 10 % Natriumcapronat beigegeben werden. Je 100 g Sterchamol (Korngröße 0,20–0,35) werden mit 30 g dieser Silikon-Natriumcapronat-Phase imprägniert. So gefüllte Säulen weisen auch nach längerem Gebrauch bis  $220^\circ\text{C}$  keine Verminderung ihrer Trennungswirksamkeit auf.

Aliphatische Aminosäureester werden bei  $90$  bzw.  $130^\circ\text{C}$  getrennt. Methylester aromatischer und saurer Aminosäuren haben wir bei  $180^\circ\text{C}$  analysiert. Innerhalb einer Analyse (5–60 min) werden keinerlei Zersetzungsscheinungen beobachtet, wenn als bewegliche Phase Wasserstoff benutzt wird.

Die Bilder 1–3 zeigen die Trennungen einiger Aminosäureester. Stereoisomere, wie Leucin und Norleucin sowie Valin und Norvalin, welche papierchromatographisch nur sehr unsicher geschieden werden können, lassen sich so leicht trennen.



[Z 509.3]

Bild 3

Gaschromatographische Trennung von Glutaminsäuredi-, Methionin- und Phenylalanin-methylester. Säule: 5 m; 45 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ;  $191^\circ\text{C}$

Die Anwendung dieser Methode zur Erkennung der Aminosäurezusammensetzung von Proteinen, sowie eine weitere Identifizierungsmethode durch Abbau von Aminosäuren mit Hypochlorit und gaschromatographische Trennung der entstandenen Aldehyde bleibt einer ausführlichen Arbeit vorbehalten.

Eingegangen am 9. September 1957 [Z 509]

1) A. T. James u. A. J. P. Martin, Biochem. J. 50, 679 [1952]. —

2) E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 433 [1901]. — 3) Dr. Naumann und Dipl.-Ing. Gnams der Firma Siemens A.G., Karlsruhe, danken wir bestens für Konstruktion und Bau der Wärmeleitfähigkeits-Meßkammer.

### Diphosphorsäure-tetrachlorid

Von Prof. Dr. MARGOT BECKE-GOEHRING und Dipl.-Chem. JÖRG SAMBETH

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Die Herstellung des Diphosphorsäure-tetrachlorids (I), der Ausgangssubstanz für viele Derivate der Diphosphorsäure<sup>1)</sup>, sollte prinzipiell wie folgt möglich sein:  $2 \text{OPCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 + 2 \text{HCl}^2$ .

Es entsteht jedoch neben Diphosphorsäure-tetrachlorid Trimeta-, Mono- und höher kondensierte Polyphosphorsäure-tetrachloride<sup>3)</sup>. Wir hatten Schwierigkeiten, bei der Umsetzung von Phosphoroxy-trichlorid mit Wasser im Molverhältnis 2:1<sup>2)</sup> Diphosphorsäure-tetrachlorid in hinreichender Ausbeute zu erhalten. Wir kamen zum Ziel, als wir zu auf etwa  $0^\circ\text{C}$  gekühltem  $\text{OPCl}_3$  innerhalb weniger Minuten unter Röhren Wasser zutropfen ließen. Dabei erwies sich ein Molverhältnis von etwa 1:1 als zweckmäßig; es wurde kein Verdünnungsmittel verwendet. Man setzt das Röhren nach Zugabe des Wassers noch  $\frac{1}{4}$  h unter Kühlung und 3–4 h bei  $80^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$  fort. Sobald das Reaktionsgemisch sirupös zu werden beginnt, destilliert man das überschüssige  $\text{OPCl}_3$  ab (Badtemperatur  $60^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$ ; 14 Torr). Im Hochvakuum destilliert man anschließend sehr rasch alle Anteile des Gemisches mit einem Siedepunkt bis etwa  $120^\circ\text{C}$  heraus. Anschließende fraktionierte Hochvakuumdestillation liefert das bei  $66^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$  übergehende  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ; Ausbeute etwa 12 % bezogen auf das umgesetzte  $\text{OPCl}_3$ .

Eingegangen am 12. September 1957 [Z 510]

1) M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1771 [1956]; R. Kleemann u. L. Benek, Z. anorg. allg. Chem. 287, 12 [1956]; M. Goehring u. K. Niedenzu, diese Ztschr. 68, 704 [1956]. — 2) M. Viscontini u. K. Ehrhardt, Mitteil. anlässlich des internat. Kolloquiums für anorganische Chemie in Münster/Westf., Sept. 1954. — 3) M. Viscontini u. G. Bonetti, Helv. chim. Acta 34, 2435 [1951]; H. Roux, E. Thilo, H. Grunze, M. Viscontini, Helv. chim. Acta 38, 18 [1955]; H. Grunze, Referatenband (Physikal. u. anorgan. Chemie) des XVI. Internat. Kongresses f. reine u. angew. Chemie Paris, Juli 1957, S. 50.