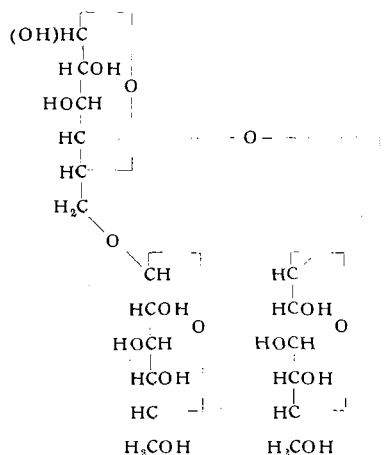


Butanol-Pyridin-Wasser (6:1:1) wird 6-β-D-Glucosido-4',6'-benzal-maltose (IV) rein und kristallin erhalten, Fp: 175–177 °C; $[\alpha]_D^{25} = +70^\circ$ (Methanol/W. 2:1; c = 0,8) R_F-Wert: 0,31 (Whatman I, n-Butanol-Pyridin-Wasser 3:1:1, aufsteigend, entwickelt mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung). R_F-Wert der 4',6'-Benzal-maltose unter gleichen Bedingungen: 0,57. Der Benzal-Rest von IV läßt sich hydrierend mit H₂/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 Spaltungsprodukten getrennt und rein erhalten werden. Es ist jedoch bisher noch nicht kristallisiert. R_F-Wert der 6-β-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. — 1) A. Klemm, Chem. Ber. 89, 2583 [1956]; über enzymatische Synthesen s. R. W. Baily, 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]. — 2) 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 Emissionsspektralanalyse 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 Zumischungsmethode 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 STS¹⁾ und 50,0 mg Bi (als Nitrat in 10,0 ml H₂O 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 gleichstark beeinflusst wurden. Bei dem angegebenen Wassergehalt waren die Emulsionen gerade noch frei fließend.

	$\frac{t_{Bi}}{t_{Hg}}$	% Hg		$\frac{t_{Bi}}{t_{Hg}}$	% 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 (Noreleo-Gerät der Fa. Philips) und mit 30 kV und 10 mA angeregt. Wegen der Wolfram-Linien der Röhre wurde die Hg-Lβ₁-Linie (2 Θ = 30,19°, LiF-Kristall) mit der Bi-Lα₁-Linie (2 Θ = 32,97°, LiF-Kristall) verglichen. Zum Ausschalten der statistischen Fehler zählte man bei jeder Wellenlänge 5×25600 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 Tablettenpreßlinge (bei 10–12 t/cm² gepreßt), c) für Emulsionen nach obiger Vorschrift.

Stets wurde die gleiche Ausgangssubstanz 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*)

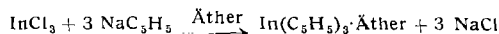
Von Doz. Dr. E. O. FISCHER
und Dipl.-Chem. H. P. HOFMANN

Anorganisch-chemisches Laboratorium der T. H. München

0,6 g (0,025 Mol) metallisches Na wurden unter N₂ mit 2,5 ml (0,031 Mol) C₅H₆ in 100 ml absol. Diäthyläther in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren und H₂-Entwicklung in der Wärme am Rückflußkühler in 4–6 h zu NaC₅H₅ umgesetzt. Nach Zugabe von 1,7 g (0,0077 Mol) festem InCl₃ 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, InC₅H₅, in charakteristischen Kristallbüscheln mit bis zu 2 cm langen Nadeln erhalten. Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylglykoläther sind gleichfalls als Lösungsmittel verwendbar. InC₅H₅ (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 Metallsiegels extrem empfindliche Verbindung ist unter N₂ in Benzol einigermaßen, in Petroläther und Äther kaum noch löslich. Gegenüber H₂O ist sie indifferent, setzt man jedoch etwas verd. H₂SO₄ zu, so reagiert sie sofort unter Aufschäumen. Es läßt sich bei InC₅H₅ 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 $\chi_{\text{Mol}}^{290^\circ\text{K}} = -61 \cdot 10^{-6}$ cm³/Mol bzw. $\chi_{\text{Mol}}^{77^\circ\text{K}} = -80 \cdot 10^{-6}$ cm³/Mol den zu erwartenden Diamagnetismus¹⁾. 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(C₅H₅)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 InC₅H₅, In(C₅H₅)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 InC₅H₅, welches die erste metallorganische Verbindung des In(I) darstellt, erklären wir uns wie bei TiC₅H₅²⁾, welches, als Metallorganyl betrachtet, gleichfalls Oxydationszahlanomale aufweist, durch die komplexe π-Elektronenbindung des C₅H₅-Restes. Wir nehmen wie auch bei diesem wiederum eine Kegel- bzw. sandwich-Struktur der Molekel an. Das zentrisch sitzende In⁺ erreicht nach unserer Vorstellung durch drei koordinative π-Elektronenkovalezenzen 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.

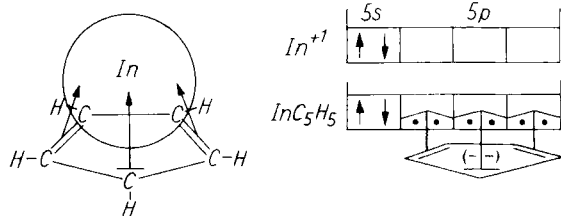


Bild 1

Unsere Untersuchungen, besonders auch über die Molekelgestalt 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].

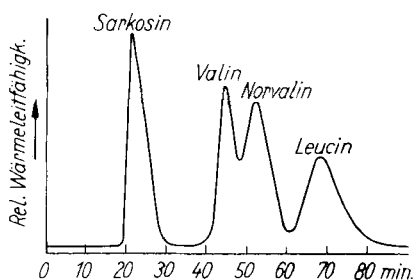
Analyse von Aminosäure-Gemischen mittels Gas-Verteilungschromatographie

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

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

Mittels der von James und Martin¹⁾ entwickelten Gas-Verteilungschromatographie lassen sich Aminosäureester rasch im Mikromaßstab trennen und somit Aminosäuren identifizieren.

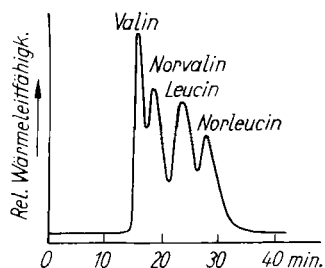
Die nach E. Fischer²⁾ aus Aminosäure-Gemischen oder neutralisierten Protein-Hydrolysaten durch Einleiten von Salzsäure in methanolische Suspensionen erhaltenen Aminosäure-methylesterhydrochloride werden mit Natronlauge in die freien Aminosäureester übergeführt, die man durch Ausschütteln mit Diäthyläther abtrennt. Die ätherischen Lösungen können direkt oder nach Abdampfen des Äthers in der Gasphase chromatographiert werden. Hierzu wurde eine selbstregistrierende Apparatur³⁾ entwickelt, mit der bis Kp 350 °C getrennt werden kann. Die am Ende der Chromatographiesäulen austretenden Ester werden mit einer bis 200 °C benutzbaren Wärmeleitfähigkeitskammer⁴⁾ registriert.



[Z 509.1]

Bild 1

Gaschromatographische Trennung von Sarkosin-, Valin-, Norvalin- und Leucinmethylester. Säule: 5 m; 50 ml H_2 /min; 130 °C



[Z 509.2]

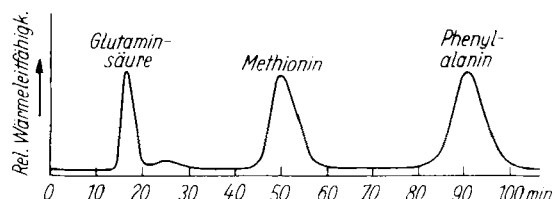
Bild 2

Gaschromatographische Trennung von Valin-, Norvalin-, Leucin- und Norleucinmethylester. Säule: 3 m; 100 ml H_2 /min; 138 °C

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

Aliphatische Aminosäureester werden bei 90 bzw. 130 °C getrennt. Methylester aromatischer und saurer Aminosäuren haben wir bei 180 °C analysiert. Innerhalb einer Analyse (5–60 min) werden keinerlei Zersetzungserscheinungen beobachtet, wenn als bewegliche Phase Wasserstoff benützt 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 Glutaminsäure-, Methionin- und Phenylalanin-methylester. Säule: 5 m; 45 ml H_2 /min; 191 °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) E. Bayer u. F. Born, unveröffentl. — ⁴) Dr. Naumann und Dipl.-Ing. Gnamb 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 Diphosphorsäure¹⁾, sollte prinzipiell wie folgt möglich sein: $2 OPCl_3 + H_2O \rightarrow P_2O_3Cl_4 + 2 HCl$.

Es entstehen jedoch neben Diphosphorsäurechlorid Trimeta-, Mono- und höher kondensierte Polyphosphorsäurechloride²⁾. Wir hatten Schwierigkeiten, bei der Umsetzung von Phosphoroxyl-trichlorid mit Wasser im Molverhältnis 2:1²⁾ Diphosphorsäure-tetrachlorid in hinreichender Ausbeute zu erhalten. Wir kamen zum Ziel, als wir zu auf etwa 0 °C gekühltem $OPCl_3$ innerhalb weniger Minuten unter Rühren Wasser zutropfen ließen. Dabei erwies sich ein Molverhältnis von etwa 1:1 als zweckmäßig; es wurde kein Verdünnungsmittel verwendet. Man setzt das Rühren nach Zugabe des Wassers noch $\frac{1}{4}$ h unter Kühlung und 3–4 h bei 80–90 °C fort. Sobald das Reaktionsgemisch syrupös zu werden beginnt, destilliert man das überschüssige $OPCl_3$ ab (Badtemperatur 60–70 °C; 14 Torr). Im Hochvakuum destilliert man anschließend sehr rasch alle Anteile des Gemisches mit einem Siedepunkt bis etwa 120 °C heraus. Anschließend fraktionierte Hochvakuumdestillation liefert das bei 66–70 °C übergehende $P_2O_3Cl_4$; Ausbeute etwa 12 % bezogen auf das umgesetzte $OPCl_3$.

Eingegangen am 12. September 1957 [Z 510]

¹) M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1771 [1956]; R. Klement 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, Mittell. 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 u. A. Couzint, Experientia 10, 168 [1954]; H. Roux, E. Thilo, H. Grunze u. M. Viscontini, Helv. chim. Acta 38, 15 [1955]; H. Grunze, Referatenband (Physikal. u. anorgan. Chemie) des XVI. Internat. Kongresses f. reine u. angew. Chemie Paris, Juli 1957, S. 50.