

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.

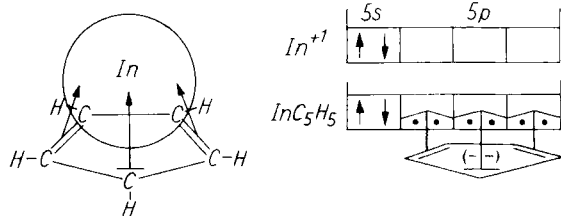


Bild 1

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].

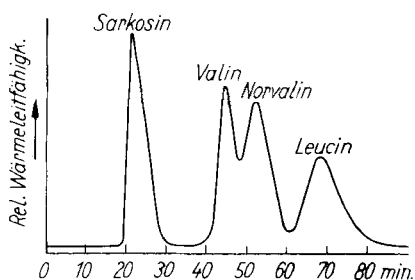
Analyse von Aminosäure-Gemischen mittels Gas-Verteilungschromatographie

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.

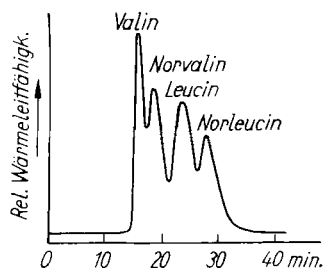
Die nach E. Fischer²⁾ aus Aminosäure-Gemischen oder neutralisierten Protein-Hydrolysaten durch Einleiten von Salzsäure in methanolische Suspensionen erhaltenen Aminosäure-methylesterhydrochloride werden mit Natronlauge in die freien Aminosäureester übergeführt, die man durch Ausschütteln mit Diäthyläther 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]

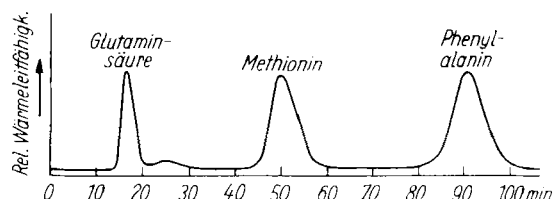
Bild 2

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.