

$C_5H_5^-$ -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.

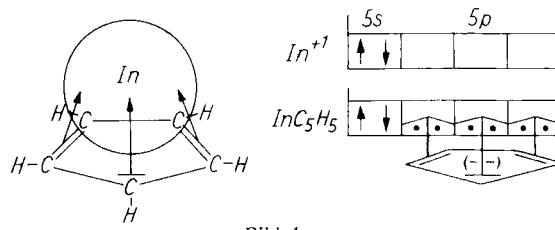


Bild 1

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 Martin<sup>1)</sup> entwickelten Gas-Verteilungschromatographie lassen sich Aminosäureester rasch im Mikromästab 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.

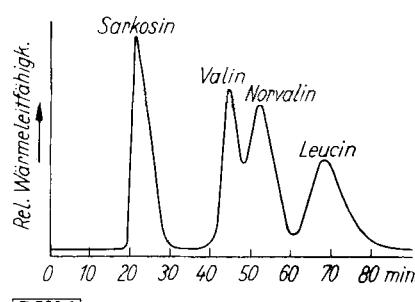


Bild 1

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

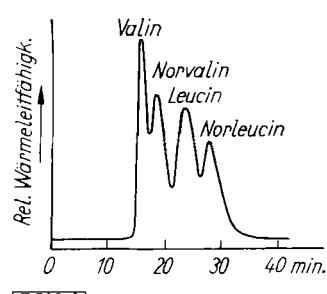


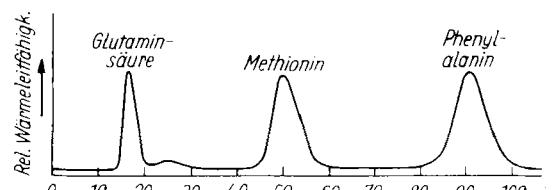
Bild 2

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 beigemengt 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 Zersetzungserscheinungen 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 Glutaminsäure-di-, 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. Gnambs 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. anlächlich 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. Couzinie, 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.