

	Farb- Ausb. %	Leucin-Faktoren	
		eigene	Moore u. Stein
Glycin	96	99	101
Alanin	105	108	101
Valin	103	106	102
Leucin	97	100	100
Isoleucin	97	100	100
Phenylalanin	91	94	88
Tyrosin	88	91	88
Tryptophan	84	87	72
Methionin	95	98	100
Cystin/2	68	70	54
Arginin	86	89	100
Histidin	91	94	104
Lysin	97	100	112
Asparaginsäure	80	83	88
Glutaminsäure	89	92	105
Threonin	98	101	92
Serin	95	98	94
γ-Aminobuttersäure	106	109	
α-Aminobuttersäure	100	103	
Sarcosin	98	101	84
Dijodtyrosin	73	75	
Ornithin	70	72	
Glutathion	51	53	76
β-Alanin	47	49	
Histamin	39	40	65
Glucosamin	28	29	100
Prolin	13	13	5
Harnstoff	2	2	3
Glucose	0	0	0
NH ₄ Cl	0	0	98

Tabelle 1

Farbausbeuten verschiedener Verbindungen (je 0,2 μMol auf 2 cm² Papier) bezogen auf 0,2 μMol DYDA = 100 und die sich daraus errechnenden Leucin-Faktoren. Mittelwerte von je 20 Einzelmessungen

Vorschrift dargestellt. Außerdem sind in der Tabelle die sich aus diesen Werten errechnenden „Leucinfaktoren“ (Farbausbeute des Leucins = 100) und die von Moore und Stein¹⁾ erhaltenen Leucin-Faktoren angeführt.

Es liefern also die meisten der als Eiweiß-Bausteine auftretenden Aminosäuren, mit Ausnahme von Prolin (und Oxyprolin), Farbausbeuten von 85–105% der Theorie. Diese Farbausbeuten sind für die einzelnen Aminosäuren charakteristisch und im optimalen Konzentrationsbereich (~ 0,2 μMol) mit einem mittleren Fehler des Mittelwertes von unter ± 2% reproduzierbar. NH₄-Salze, wie NH₄Cl, geben in äquimolaren Konzentrationen praktisch keine Färbung. Es sind keine Störungen durch das im Verlauf der HCl-Hydrolyse amid-haltiger Proteine anfallende NH₄Cl sowie durch das an der Papierfaser adsorbierte Ammoniak zu erwarten. Die Methode ist für Serienbestimmungen brauchbar.

Für die Auswertung ist zu beachten, daß die Farbausbeuten durch die papierchromatographische Methodik und dabei in erster Linie von den benutzten Lösungsmittel-Gemischen beeinflusst werden. Dieser Einfluß bleibt jedoch konstant, wenn die Arbeitsbedingungen konstant gehalten werden. Es ist daher nur notwendig, Testgemische bekannter Zusammensetzung in verschiedenen Konzentrationen zu chromatographieren und wie beschrieben auszuwerten. Die erhaltenen Eichkurven sind, bei konstanten Arbeitsbedingungen, innerhalb ± 5% reproduzierbar. Die benutzten Testlösungen müssen vollständige Aminosäure-Gemische sein, d. h. alle in der Analyse zu erwartenden Komponenten enthalten.

Eingegangen am 27. November 1957 [A 853]

Zuschriften

Octakis- und Nonakis-cyclo-ε-aminocaproyl

Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN und Dipl.-Chem. J. KUNDE

Deutsches Wollforschungsinstitut an der T. H. Aachen

Entsprechend unserer Synthese der cyclischen Oligomeren der ε-Aminocapronsäure nach der Azid-Methode bis zum Heptamer¹⁾ haben wir auch das Octa- und Nonamere synthetisiert.

Die Synthese nahm in Anlehnung an Sheehan und Richardson²⁾ folgenden Verlauf: a) Cap_8 ($\text{Cap} = -\text{HN}[\text{CH}_2]_5\text{CO}-$). Aus $\text{Z}(\text{Cap})_2\text{OH}^3$ und $\text{HClH}(\text{Cap})_6\text{OCH}_3$ (Fp 198 °C) wurde durch Verknüpfung nach der Methode des gemischten Anhydrids mit Chlorkohlensäureäthylester $\text{Z}(\text{Cap})_8\text{OCH}_3$ (Fp 178 °C) gewonnen. Daraus wurde durch Kochen mit Hydrazin $\text{Z}(\text{Cap})_8\text{NHNH}_2$ (Fp 198 °C) dargestellt. Nach Abspalten der Carbobenzoxy-Gruppe wurde azidiert und das in Ameisensäure/Wasser gelöste Azid in Wasser als Verdünnungsansatz bei pH 8 cyclisiert. Für die Abtrennung des Cap_8 von Verunreinigungen bewährte sich der Ionenaustauscher Dowex 50. Cap_8 schmilzt bei 226–230 °C; Ausbeute 25% der Theorie.

b) Cap_9 . Die Synthese dieser 63-gliedrigen Ringmolekel des Molgewichtes 1017 verlief analog der von Cap_8 . $\text{Z}(\text{Cap})_9\text{OH}^3 + \text{HClH}(\text{Cap})_9\text{OCH}_3 \rightarrow \text{Z}(\text{Cap})_9\text{OCH}_3$ (Fp 184 °C) \rightarrow Decarbenzoxylierg. Azidierg. $\text{Z}(\text{Cap})_9\text{NHNH}_2$ (Fp 205 °C) $\xrightarrow{\text{Ringschluß}}$ Cap_9 (Fp 224–226 °C; Ausbeute 22% d. Th.).

Beide Verbindungen zeigen das typische Polycaprolactam-Röntgenogramm; darüber hinaus werden auf Kratky-Kleinwinkel-aufnahmen Reflexe gefunden, die größeren Identitätsperioden zukommen.

Interessant ist ferner der Gang der Schmelzpunkte der cyclischen Oligamide. Wir finden vom Hexameren ausgehend bei steigender Ringgliederzahl einen Abfall der Schmelzpunkte in Richtung auf den des Hochpolymeren.

Eingegangen am 7. März 1958 [Z 586]

¹⁾ H. Zahn u. H. Determann, Chem. Ber. 90, 2176 [1957]; H. Zahn u. J. Kunde, diese Ztschr. 69, 713 [1957]. — ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 6329 [1954]. — ³⁾ H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90, 320 [1957].

Zur Struktur der isomeren Bis-(4-pyridyl)-glykole

Von Prof. Dr. D. JERCHEL und Dipl.-Chem. J. HEIDER¹⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Bei der Acyloinkondensation von Pyridin-4-aldehyd²⁾ entstehen sowohl in Anwesenheit von wenig HCN als auch von Zinkstaub zwei in Wasser sehr schwer lösliche Reaktionsprodukte, nämlich eine in Methanol leichter lösliche, in farblosen Nadeln vom Fp 178–180 °C kristallisierende Verbindung und eine in diesem Lösungsmittel sehr schwer lösliche, in farblosen Oktaedern vom Fp 214 °C anfallende Verbindung. In beiden Fällen handelt es sich um Bis-(4-pyridyl)-glykol. Die IR-Spektren beider Verbindungen wurden aufgenommen³⁾. Wir konnten beweisen, daß das niedrigere schmelzende Glykol das Racemat, das höhere schmelzende die dazu gehörende Mesoform darstellt.

Setzt man bei 178–180 °C schmelzendes Bis-(4-pyridyl)-glykol in Eisessig mit $\text{p}(+)$ -Weinsäure im Molverhältnis 1:0,25 um, dann entsteht ein in derben Kristallen anfallendes Salz vom Fp 174 °C. Dieses wird mit gesättigter Sodalösung bei Zimmertemperatur gespalten; das entstehende Glykol zeigt in Eisessig den Drehwert $[\alpha]_D^{25} = +20^\circ$. Jetzt folgt erneute Reaktion mit Weinsäure im Mol-Verhältnis 1:0,15, die zu einem Tartrat mit dem Fp 179 °C ($[\alpha]_D^{25} = +32,5^\circ$ in Wasser) führt. Dessen Spaltung ergibt die rechtsdrehende Form des Bis-(4-pyridyl)-glykols mit dem Fp 189 °C und dem von uns maximal erreichten Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = +39,2^\circ$ (Eisessig).

Um die linksdrehende Form zu gewinnen, wird Bis-(4-pyridyl)-glykol (Fp 178–180 °C) der Umsetzung mit $\text{p}(+)$ -Camphersulfonsäure im Molverhältnis 1:1 in Dimethylformamid unterworfen. Das in sehr kleiner Menge isolierbare Salz mit dem Fp 238 °C und $[\alpha]_D^{25} = +14^\circ$ (Wasser) ist einer fraktionierten Kristallisation nur in einer zur Weiterverarbeitung völlig unzureichenden Ausbeute zugänglich. Seine Spaltung führte zu einem Bis-(4-pyridyl)-glykol mit dem Fp 192 °C (Beginn des Schmelzens bei 172 °C) und $[\alpha]_D^{25} = -10,4^\circ$ (Eisessig). Auch die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel ergab keine besseren Ergebnisse.

Spaltungsversuche an dem bei 214 °C schmelzenden Bis-(4-pyridyl)-glykol sowohl unter Verwendung von $\text{p}(+)$ -Weinsäure (Fp des Tartrates 174 °C) als auch von $\text{p}(+)$ -Camphersulfonsäure (Fp des Camphersulfonates 239 °C) in Eisessig und Dimethylformamid, angesetzt im Molverhältnis 1:0,25, führten zu keinem Ergebnis.

W. Mathes und Mitarbeiter²⁾ können das niedrig schmelzende Bis-(4-pyridyl)-glykol durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zum Teil in die höher schmelzende Form überführen. Diese Umwandlung gelingt vollständig, wenn man das erstgenannte Glykol in sein Dibromhydrat überführt, dieses in reiner Form durch Kristallisation aus Wasser gewinnt (Fp 260–261 °C) und dann der Neutralisation mit 1n-Sodalösung unterwirft.

Wir danken Dr. W. Mathes, Chemische Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, für die Überlassung der Bis-(4-pyridyl)-glykole.

Eingegangen am 7. März 1958 [Z 587]

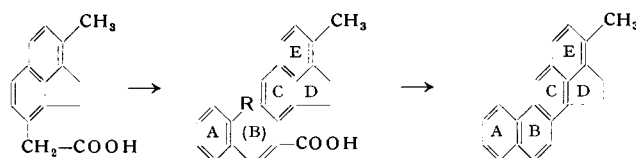
¹⁾ J. Heider, Diplomarbeit, Mainz 1956. — ²⁾ W. Mathes, W. Sauer-milch u. Th. Klein, Chem. Ber. 84, 452 [1951]; 87, 1870 [1954]; W. Mathes u. W. Sauer-milch, ebenda 85, 1008 [1952]. — ³⁾ DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße.

Eine Totalsynthese des Methyl-cholanthrens

Von Priv.-Doz. Dr. E. BUCHTA und Dipl.-Chem. F. GÜLLICH

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Die 8-Methyl-acenaphthen-essigsäure-(3) (I), welche vom 7-Methyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid¹⁾ aus in einer 6-stufigen Reaktionsfolge zugänglich ist²⁾, besitzt eine Struktur, wie sie im Teilbezirk C, D, E des Methyl-cholanthrens (III) vorliegt. Die Angliederung der Ringe A und B gelang uns analog der Pschorrschen Phenanthren-Synthese³⁾.



I: Fp 174–175 °C IIa: R = NO₂ Fp 216–218 °C III: Fp 176–177 °C (Zers.)

b: R = NH₂ Fp 232–234 °C.

Der Mischschmelzpunkt von III mit einem von der Firma Deutsche Hoffmann-La Roche AG., Grenzach/Baden, uns zur Ver-

fügung gestellten Präparat (Fp 175–176 °C), wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken, liegt bei 175–176 °C.

Eingegangen am 7. März 1958 [Z 588]

¹⁾ M. S. Newman u. R. Gaertner, J. Amer. chem. Soc. 72, 272 [1950]. — ²⁾ F. Güllich, Teil der Diplomarbeit, Univers. Erlangen 1957. — ³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 496 [1896]; s. a. L. F. Fieser u. G. W. Kilmer, J. Amer. chem. Soc. 62, 1358 [1940].

Reaktion von BF₃ mit S₄N₄ und S₄N₄F₄¹⁾

Von Prof. Dr. O. GLEMSEK und Dr. H. LÜDEMANN

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Läßt man gasförmiges BF₃ bei Raumtemperatur auf orange-rotes, festes S₄N₄ einwirken, dann erhält man karminrotes 4 S₄N₄·BF₃ (Einwaage 741,1; 384,1 mg S₄N₄; maximale Gewichtszunahme durch BF₃-Strom 73,0; 29,0 mg. Verhältnis S₄N₄: BF₃ = 4:1,05; 4:1,07). In BF₃-Atmosphäre sublimiert die Verbindung bei 95 °C; sie zersetzt sich jedoch beim Spülen mit Stickstoff oder bei längerem Stehen in Stickstoff-Atmosphäre, wobei S₄N₄ zurückgebildet wird. 4 S₄N₄·BF₃ ist also nur in BF₃-Atmosphäre unverändert haltbar. Nach der Röntgenaufnahme liegt ein aufgeweitetes Gitter des S₄N₄ vor. Das Auftreten einer neuen Interferenz macht den geordneten Einbau des Fluorids in das S₄N₄-Molekelgitter verständlich. Da in einer Elementarzelle des S₄N₄ sich vier Molekeln befinden²⁾, kommt auf jede Zelle 1 BF₃.

Leitet man BF₃ über S₄N₄F₄, dann wechselt die Farbe von farblos über gelb, messinggelb mit metallischem Glanz nach grün³⁾. Die grüne Verbindung entspricht der Zusammensetzung S₄N₄F₄·BF₃ (Einwaage 187,0; 212,0 mg S₄N₄F₄. Gewichtszunahme durch BF₃-Strom 44,3; 54,5 mg. Verhältnis S₄N₄F₄: BF₃ = 1:0,9; 1:0,9). S₄N₄F₄ zersetzt sich nach einigen Stunden, wobei ein schwarzer schmieriger Rückstand hinterbleibt. Ob in S₄N₄F₄·BF₃ das BF₃ an einem Fluoratom sitzt und so die BF₄-Gruppe bildet, oder N als Elektronendonator fungiert, müssen weitere Untersuchungen klarstellen.

Eingegangen am 12. März 1958 [Z 589]

¹⁾ Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen V. Mitt., IV. Mitt. O. Glemser u. E. Wyszomirski, diese Ztschr. 69, 534 [1957]. — ²⁾ D. Clark, J. chem. Soc. [London] 1952, 1615. — ³⁾ Diese grüne Endstufe wird nur erhalten, wenn man BF₃ stark mit Stickstoff verdünnt und das Reaktionsgefäß kühlt.

Versammlungsberichte

GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“

22. bis 24. Januar 1958 in Essen

Thema dieser Tagung war: „Analysen gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe und deren Derivate mit physikalischen Methoden“¹⁾.

Aus den Vorträgen:

H. LUTHER, Braunschweig: Spektroskopische Methoden als Hilfsmittel zur Lösung chemisch-technischer Probleme.

Die mit rasch arbeitenden Analysenverfahren bei Laboratoriumsversuchen gewonnenen Unterlagen können oft schon als Grundlage technischer Planungen dienen. Die spektroskopischen Verfahren haben dabei weite Verbreitung gefunden. An Beispielen wurden erwähnt: Messung der Verdampfungs-gleichgewichte binärer organischer Systeme; Verfolgung der Diffusion von Lösungsmitteln in Kunststoffen oder der Löslichkeit von Gasen in organischen Flüssigkeiten; Untersuchung des Zustandes adsorbierter Molekeln sowie Bestimmung thermodynamischer Konstanten aus den Molekelschwingungsspektren; Oxydation von Kohlenwasserstoffen; Polymerisation ungesättigter Äther. Eine Apparatur zur Überwachung von Motorenabgasen wurde als Beispiel einer unter technischen Bedingungen betriebenen Apparatur besprochen.

W. G. PROCTOR, Den Haag: Chemische Analyse mit höchst-auflösender Kernresonanz.

K. F. LUFT, Essen: Über nichtdispersive Ultrarotgeräte.

Nach einem Überblick über die Möglichkeiten des Aufbaues von Filterphotometern, die ohne spektrale Zerlegung arbeiten, wird auf die anwendungstechnisch besonders wichtige positive Filterung eingegangen. Eine neue Methode, die auf einer Differenz-Messung der von der Analysenprobe und dem Vergleichsgas absorbierten Strahlung beruht und die nur mit einem Strahlengang arbeitet,

erlaubt eine wesentliche Erhöhung der Selektivität nichtdispersiver Ultrarot-Absorptionsgeräte.

H. KIENITZ, Ludwigshafen: Grundlagen der Gaschromatographie (allgemeine Einführung).

J. JANAK und K. TESÁŘÍK, Brünn: Automatisierung des Gaschromatographen für Volumenmessung²⁾.

Es wurde eine Vorrichtung für die Gaschromatographie nach Janak beschrieben, die die eluierten Fraktionen in einem Volumen-Zeit-Diagramm registriert. Vorteile gegenüber der von Leibnitz und Mitarbeitern³⁾ beschriebenen Apparatur liegen in einer Kompensation des Nullganges, der durch Verunreinigungen des Trägergases, aber auch durch die bei der Absorption der Kohlensäure in der Kalilauge des Azotometers verursachte Volumenänderung bedingt ist. Bei Gasproben von 2 cm³ beträgt der absolute Analysenfehler 0,4 Vol %, bei Proben von 5 cm³ 0,25 %.

G. RAUPP, Überlingen: Wahl der stationären Phase für die qualitative gaschromatographische Analyse.

Von 120 organischen Substanzen mit Siedepunkten von 30 bis 220 °C wurden gaschromatographisch mit sechs stationären Phasen (Di-decyl-phthalat, Di-äthylhexyl-sebacinat, Silicönl DC 200, Tetraäthylenglykol-dimethyläther, Fluoren/Pikrinsäure, Poly-äthylenglykol) bei verschiedenen Temperaturen die relativen Rückhaltevolumina bestimmt, an Hand derer Gesetzmäßigkeiten bei homologen Reihen gezeigt wurden. Die Übersicht ermöglicht die Wahl der geeigneten stationären Phase bei einer bestimmten Analyse. Die qualitative Bestimmung einzelner Komponenten ist möglich, wobei in schwierigen Fällen oft eindeutige Entscheidungen durch die Messung mit zwei grundverschiedenen stationären Phasen und Vergleich der Meßwerte gefällt werden können.

²⁾ Wegen Abwesenheit des Vortragenden nur als Diskussionsbemerkung mitgeteilt.

³⁾ Brennstoff-Chem. 38, 14 [1957].