

### Zur thermodynamischen Charakterisierung der Selektivität in der Gaschromatographie\*)

Von Priv.-Doz. Dr. ERNST BAYER  
Institut für Organische Chemie der T. H. Karlsruhe  
und Dr. H. RÖCK  
Südd. Kalkstickstoff-Werke A. G., Trostberg, Obb.

Zur Charakterisierung der Selektivität einer stationären Flüssigkeit bei der Gasverteilungs-Chromatographie hat sich der Selektivitätskoeffizient  $\sigma$  als nützlich erwiesen<sup>1)</sup>.  $\sigma$  gibt den Quotienten der um das Volumen des Gasraumes der Säule korrigierten Retentionsvolumina ( $V_R^0$ ) zweier gleichsiedender Substanzen (1,2) aus verschiedenen homologen Reihen an:

$$\sigma = \frac{V_{R_1}^0}{V_{R_2}^0} = \frac{t_{R_1}}{t_{R_2}} = \frac{V_{R_1}^{rel}}{V_{R_2}^{rel}} \quad (1)$$

In der Praxis können auch die relativen, auf die gleiche Standardsubstanz bezogenen Retentionsvolumina ( $V_R^{rel}$ ) zur Berechnung des Selektivitätskoeffizienten benutzt werden<sup>2)</sup>. Aus den  $\sigma$ -Werten kann man direkt den Trennfaktor  $\alpha_{2,1}$  zweier Substanzen berechnen. Für das Verhältnis der Retentionsvolumina zweier beliebig siedender Substanzen gilt bei der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie<sup>3,4)</sup> mit guter Näherung:

$$\frac{V_{R_1}^0}{V_{R_2}^0} = \frac{p_{02} \gamma_2^0}{p_{01} \gamma_1^0} = \alpha_{2,1} \quad (2)$$

( $p_0$  = Dampfdruck der reinen Substanz,  $\gamma^0$  = Aktivitätskoeffizient der Substanz bei großer Verdünnung in der stationären Phase,  $\alpha_{2,1}$  = Trennfaktor). Die für gleichsiedende Substanzen definierte Gleichung (1) beschreibt einen speziellen Fall der allgemeinen Beziehung (2).

Bei gleichen Siedepunkten ( $p_{02} = p_{01}$ ) wird das Dampfdruckverhältnis in Gl. (2) gleich 1, und demgemäß ist der Selektivitätskoeffizient mit dem Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten identisch:

$$\sigma = \frac{\gamma_2^0}{\gamma_1^0} \quad (3)$$

$\sigma$  läßt sich also sowohl aus den Aktivitätskoeffizienten als auch aus den experimentell bestimmten Retentionsvolumina berechnen.

Aus praktischen und theoretischen Gründen erscheint die Angabe des Selektivitätskoeffizienten bei der vergleichenden Betrachtung stationärer Flüssigkeiten wünschenswert, wie dies auch jüngst von Jentzsch und Bergmann<sup>5)</sup> vorgeschlagen worden ist.

Eingegangen am 27. Mai 1959 [Z 785]

\*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — <sup>1)</sup> E. Bayer, diese Ztschr. 71, 299 [1959]. — <sup>2)</sup> E. Bayer: Gaschromatographie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, S. 102 ff. — <sup>3)</sup> H. Röck, Chemie-Ing.-Techn. 28, 489 [1956]; vgl. auch H. Röck: Ausgewählte moderne Trennverfahren, Th. Steinkopff, Darmstadt 1957, S. 91 ff. — <sup>4)</sup> E. F. G. Herington, in D. H. Desty: Vapour Phase Chromatography, Butterworths Scientific Publ., London 1956, S. 5 ff. — <sup>5)</sup> D. Jentzsch u. G. Bergmann, Vortrag auf der Freiburger Arbeitstagung der Fachgruppe f. analytische Chemie der GDCh, April 1959.

### Phosphorylierung von Nucleosiden mit Dichlor-phosphorsäure-anhydrid

Von Dr. H. GRUNZE und Priv.-Doz. Dr. W. KORANSKY  
Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof  
und Pharmakolog. Institut der Freien Universität, Berlin-Dahlem

Setzt man 2',3'-Isopropyliden-guanosin mit überschüssigem Dichlor-phosphorsäure-anhydrid (Pyrophosphoryl-chlorid<sup>1)</sup>),  $P_2O_5Cl_4$ , um, so entsteht unter Spaltung der P-O-P-Bindung 2',3'-Isopropyliden-guanosin-5'-dichloro-phosphat und Dichlor-phosphorsäure. Durch vorsichtige Reaktion mit Wasser zwischen -30 und +25 °C werden sämtliche P-Cl-Bindungen und überschüssiges  $P_2O_5Cl_4$  hydrolysiert. Nach Abspaltung des Isopropyliden-Restes<sup>2,3)</sup> wird das Guanosin-5'-phosphat durch Chromatographie an einem stark basischen Anionenaustauscher (Dowex 1) von Phosphorsäure und Salzsäure abgetrennt und als Ba-Salz gefällt<sup>2,3)</sup>.

Entsprechend läßt sich — ausgehend von 2',3'-Isopropyliden-adenosin — Adenosin-5'-phosphat darstellen, das mit einem Kationenaustauscher (Dowex 50) von Phosphor- und Salzsäure getrennt wird.

Die Ausbeuten an Adenosin-5'-phosphat und Guanosin-5'-phosphat liegen zwischen 65 und 85 %, bezogen auf die Isopropyliden-

Verbindungen. Als Nebenprodukte entstehen kleine Mengen höher phosphorylierter Produkte, die bei der Chromatographie abgetrennt werden.

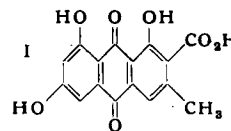
Im Vergleich zu bisher gebräuchlichen Phosphorylierungs-Reagentien erleichtert  $P_2O_5Cl_4$  die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte. Eingegangen am 4. Mai 1959 [Z 784]

<sup>1)</sup> H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 296, 63 [1958]. — <sup>2)</sup> A. M. Michelson u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1949, 2476. — <sup>3)</sup> R. W. Chambers, I. G. Moffatt u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 79, 3747 [1957].

### Clavoxanthin und Clavorubin, zwei neue Mutterkorn-Farbstoffe

Von Priv.-Doz. Dr. B. FRANCK und cand. chem. T. RESCHKE  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Bei den Sklerotien des Mutterkornpilzes *Claviceps purpurea* wurden quantitative Zusammenhänge zwischen Alkaloid- und Farbstoffbildung beobachtet<sup>1)</sup>, was auf gemeinsame Vorstufen hinweist und den erst wenig untersuchten Farbstoffen besonderes Interesse im Hinblick auf die Biogenese der wohlbekannten Alkaloide verleiht. Zusätzlich zu den schon beschriebenen, in ihrer Struktur noch unbekannten gelben Farbstoffen Ergochrysin<sup>2)</sup>, Secalonsäure<sup>3)</sup>, Chrysergonsäure<sup>3)</sup> und Ergoflavin<sup>4)</sup> haben wir aus den hydrophilen Anteilen von nativem Mutterkorn zwei neue Farbstoffe Clavoxanthin und Clavorubin isoliert. Im Papierchromatogramm (n-Butanol, Triäthylamin, Pyridin, Wasser = 4:4:1:6) auf Papier, das mit 0,5 m p<sub>H</sub>-6,0-Citratpuffer imprägniert ist, laufen sie langsamer ( $R_F$  = 0,72 bzw. 0,46) als Chrysergonsäure ( $R_F$  = 1,00). Das in gelben Nadeln kristallisierte Clavoxanthin, Zers. gegen 340 °C, hat die Summenformel  $C_{16}H_{10}O_6$  und enthält eine C-Methyl- sowie eine Carboxylgruppe. Weil seine in Chloroform und Chloroform/Pyridin gemessenen UV-Absorptionsspektren mit denen des Emodins nahezu identisch sind und sein Leuko-acetat ein Anthracen-Spektrum zeigt, könnte es sich um eine Emodin-carbonsäure, wie Endocrocin (I)<sup>5)</sup> handeln. Die Leuko-acetate von Clavorubin und Chrysergonsäure geben dagegen diphenyl-ähnliche Spektren. Clavoxanthin unterscheidet sich hier nach charakteristisch von den übrigen Mutterkornfarbstoffen, für die z. T. andere Grundgerüste und doppelt so hohe Molekulargewichte<sup>2-4)</sup> angenommen wurden.



Für das rote, kristallisierte, hydrolyse-empfindliche Clavorubin ergibt sich  $C_{14}H_{12}O_6$  mit einer C-Methyl-Gruppe als kleinste passende Summenformel. Sein IR-Spektrum enthält bei 1739/cm eine Carbonyl-Bande und das UV-Absorptionsspektrum ist dem des 1.5.8-Trihydroxy-anthrachinons ähnlich. Die Absorptionsmaxima der Farbstoffe (linke Spalten) und ihrer Leuko-acetate (rechte Spalten) liegen bei  $[\mu]$ :

Chrysergonsäure	Clavoxanthin	Clavorubin
338 246	441 399	536 244
242	287 379	501
220	254 363	473
	227 339	266
	265	

Der Firma Dr. Schwarz, Arzneimittel-fabrik GmbH., Monheim, danken wir für wertvolles Drogenmaterial.

Eingegangen am 14. Mai 1959 [Z 781]

<sup>1)</sup> A. St. Garay u. H. Adam, Naturwissenschaften 42, 646 [1955]. — <sup>2)</sup> W. Bergmann, Ber. dtsch. Chem. Ges. 65, 1489 [1932]. — <sup>3)</sup> A. Stoll, J. Renz u. A. Brack, Helv. chim. Acta 35, 2022 [1952]. — <sup>4)</sup> A. Robertson u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1958, 1833. — <sup>5)</sup> Y. Asahina u. F. Fuzikawa, Ber. dtsch. Chem. Ges. 68, 1558 [1935].

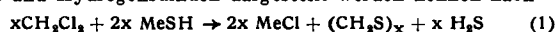
### Tetramerer Thioformaldehyd

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT  
und Dipl.-Chem. K. BLAETTNER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

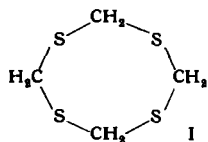
Thioformaldehyd  $CH_2S$  ist monomer nicht bekannt. Durch Umsetzung von Formaldehyd bzw. Urotropin mit Schwefelwasserstoff wurden bis jetzt eine trimere Form  $(CH_2S)_3$  sowie mehrere hochpolymere Formen  $(-CH_2-S-)_n$  erhalten<sup>1)</sup>.

Wir haben ein übersichtliches Verfahren ausgearbeitet, nach dem Polythioformaldehyde in präparativen Mengen aus Methylenchlorid und Hydrogensulfiden dargestellt werden können nach



wobei durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen entweder reiner kristalliner trimerer Thioformaldehyd oder ziemlich einheitliche hochpolymere Stoffe der Zusammensetzung  $(\text{CH}_2\text{S})_n$  entstehen.

Bei der Umsetzung wäßriger Natriumsulfid-Lösung mit Methylenechlorid fällt neben 1.3.5-Trithian in etwa 6-proz. Ausbeute eine bis jetzt unbekannte niedermolekulare Form, tetramerer Thioformaldehyd  $(\text{CH}_2\text{S})_4$ , (I) an. I leitet sich formal vom  $\text{S}_8$ -Ring durch symmetrischen Ersatz von vier S-Atomen durch vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen ab.



I ist eine farblose, wachsartige, kristalline Verbindung, Fp 42 bis 43 °C, in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Eingegangen am 8. Mai 1959 [Z 777]

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Beilstein: Handb. der organ. Chemie, Bd. 19, S. 382.

## Über eine Wolfram-organische Verbindung

Von Prof. Dr. H. FUNK und Dipl.-Chem. W. HANKE  
Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

Bei Versuchen zur Darstellung von Schwermetall-wasserstoff-Verbindungen wurde u. a. die Reaktion von Wolfram-pentabromid mit einer ätherischen Lösung von Lithium-phenyl unter reinem Stickstoff untersucht. Man erhält dabei die Verbindung  $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3 \text{LiC}_6\text{H}_5 \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , bzw.  $\text{Li}_3[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  als schwarzes, kristallines Pulver, das in Benzol mit tief violetter Farbe gut löslich ist. In Äther löst es sich mit gleicher Farbe aber wesentlich schwerer. Durch Wasser und Alkohol wird die Substanz zersetzt, an der Luft entzündet sie sich sofort.

Molybdän-pentachlorid läßt sich in gleicher Weise umsetzen. Die benzolische Lösung der Molybdän-Verbindung ist tiefrot gefärbt, die feste Verbindung ist ebenfalls schwarz.

Eingegangen am 22. Mai 1959 [Z 782]

## Versammlungsberichte

### Energie-Übertragung in biologischen Systemen

Die Faraday-Society veranstaltete vom 14. bis 16. April 1959 in Nottingham eine Diskussions-Tagung mit dem Thema „Energy transfer with special reference to biological systems“.

Aus den Vorträgen:

G. PORTER und M. R. WRIGHT, Sheffield: *Intramolecular and intermolecular energy conversion involving change of multiplicity.*

Bei der Untersuchung von Triplettzuständen mit Hilfe der Blitztechnik beobachtet man mono- und bimolekulare Abklingreaktionen. Die Molekülgeometrie des Triplettzustandes erklärt, daß auch die monomolekulare Abklingreaktion von der Viscosität des Lösungsmittels abhängt. Bei den bimolekularen Löschreaktionen kann man zwischen reiner und katalytischer Energieübertragung, beide unter Spin-Erhaltung, unterscheiden. Den Fall der reinen Energieübertragung haben Terenin und Ermolaev bei der sensibilisierten Phosphoreszenz beschrieben, katalytische Energieübertragung beobachtet man bei der durch paramagnetische Stoffe katalysierten Löschreaktion, die vom Redoxpotential des Partners und seinem magnetischen Moment unabhängig ist. Die katalytische, bimolekulare Löschreaktion tritt dann ein, wenn die Multiplizität des Lösers größer als die des Singulettzustandes ist; die Wahrscheinlichkeit der Löschung ist durch die spin-Verteilung im Stoßkomplex, die Stabilität dieses Komplexes und die Stärke der elektronischen Wechselwirkung gegeben. Je nach der Stärke dieser Wechselwirkung kann man drei Gruppen von Löschern unterscheiden (in abnehmender Reihenfolge der Elektronenüberlappung mit dem Triplettmolekül und damit der Löschwirksamkeit): 1.  $\text{O}_2$ , NO und aromatische Triplettmoleküle, 2. Übergangsmetallionen der ersten Periode und 3. Seltene Erden.

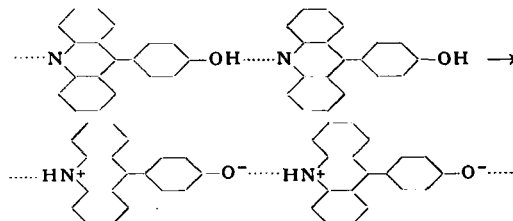
M. DOLE und T. F. WILLIAMS, Evanston, Ill., Harwell: *Energy transfer in polyethylene and polyethylene-polybutadiene mixtures during gamma-irradiation.*

Die Zahl der ungesättigten Gruppen in Polyäthylen nimmt bei Bestrahlung bei Zimmertemperatur bis zu einem Grenzwert nach der 1. Ordnung mit der Dosis ab. Der Grenzwert ist durch die Neubildung ungesättigter Gruppen unter Bestrahlung bedingt. Polybutadien hat darauf keinen Einfluß. In flüssiger Phase (142 °C) wird Polyäthylen immer nach der 1. Ordnung abgebaut. Polybutadien hat wegen der besseren Verteilung in der flüssigen Phase einen ausgesprochenen Schutzeffekt. Dies zeigt sich in einer geringeren  $\text{H}_2$ -Entwicklung, die auf einen charge-transfer von Polyäthylen auf Polybutadien zurückgeführt wird. Die geringere Abnahme der ungesättigten Gruppen mit steigender Dosis in Gegenwart von Polybutadien beruht auf einer Übertragung von Anregungsenergie. Dieser Übertragungsprozeß findet immer statt, wenn eine Komponente geringerer Ionisations- und Anregungsenergie – in diesem Fall Polybutadien – vorhanden ist. Die Schutzwirkung führt zu einer Übertragung der Strahlenschädigung auf das Polybutadien.

A. TEREININ, E. PUTZEIKO und I. AKIMOV, Leningrad: *Energy transfer in systems of connected organic molecules.*

Mit der Bergmannschen Kondensatormethode und der Kontaktpotentialmessung wurde die Art der Ladungsträger bei der Erzeugung von Photostrom aus organischen Farbstoffen bestimmt. Positiv sind sie bei Chlorophyll und Phthalocyaninen (mit

und ohne Metall), negativ bei z. B. Malachitgrün und Rhodamin B. Der Stromtransport geschieht hier durch Elektronenaustausch zwischen nicht angeregten Molekülen. Bei einigen Farbstoffen, z. B. Methylenblau, Eosin, Hämin, Azoverbindungen, läßt sich nach der Kondensatormethode keine Photospannung messen, weil entweder eine gleiche Zahl entgegengesetzter Ladungsträger entsteht oder der Photostrom nur langsam abklingt. Bei der durch Farbstoffe sensibilisierten Photoleitfähigkeit in anorganischen Halbleitern findet eine reine Energieübertragung statt, wobei sich Farbstoffmischungen gegenseitig sensibilisieren können (Safranin-T und Chlorophyll). Aus der Veränderung der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von 9-(p-Oxyphenyl)-acridin bei -190 °C ergibt sich, daß hier ein intermolekularer Protonenübergang eintritt:



R. MASON, London: *Charge transfer processes in biological systems.*

Für den Elektronenübergang in die Leitfähigkeitsbänder in Proteinen ist eine Energie von ca. 3 eV erforderlich, die der Absorption entspricht, welche in Proteinen zur Phosphoreszenz von Tryptophan führt. Der Übergang in den Triplettzustand ist auch die Ursache für die strahlchemische Denaturierung, die durch  $\text{O}_2$  und andere paramagnetische Stoffe sensibilisiert und durch solche, die Triplettzustände deaktivieren, inhibiert wird. Die Anregungsenergie kann durch Enolisierung der Peptidbindungen fortgeleitet werden. Aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer Anregungsenergie von etwa 3 eV können als Elektronenakzeptoren wirken. Dadurch kommt eine z.T. fixierte Enolisierung zustande, die eine entsprechende Umordnung der Wasserstoff-Brücken bewirkt, was wiederum den Verlust spezifischer Eigenschaften des Proteins nach sich ziehen kann. Möglicherweise läßt sich so die cancerogene Wirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe erklären. Für die Wechselwirkung zwischen Protein und dem Kohlenwasserstoff kann letzterer aber auch eine ähnliche Rolle spielen wie elektronenaffine Verunreinigungen in Halbleitern.

G. WEBER und F. J. W. TEALE, Sheffield: *Electronic energy transfer in haem proteins.*

Myoglobin und eine Peroxydase mit einer Hämgruppe, sowie Hämoglobin und Katalase mit je 4 Hämgruppen zeigen ein Verschwinden der Tryptophan-Fluoreszenz in Anwesenheit der Hämgruppe. Diese Löschwirkung ist mit einem Energieübergang auf die Hämgruppe verbunden, der sicher an geometrische Voraussetzungen gebunden ist. Dies wurde durch die Löschung der Fluoreszenz von 1-Dimethylamino-naphthalin-5-sulfonyl-Resten, die an Häm-Proteine gekuppelt waren, geprüft. Nimmt man an, daß die Sulfonyl-Reste gleichmäßig über das Protein verteilt sind, und daß die Fluoreszenz der Sulfonyl-Gruppe gleich wahrscheinlich ist wie eine Energieübertragung auf die Hämgruppe, so er-