

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 σ als nützlich erwiesen¹⁾. σ gibt den Quotienten der um das Volumen des Gasraumes der Säule korrigierten Retentionsvolumina (V_R^o) zweier gleichsiedender Substanzen (1,2) aus verschiedenen homologen Reihen an:

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

In der Praxis können auch die relativen, auf die gleiche Standardsubstanz bezogenen Retentionsvolumina (V_R^{rel}) zur Berechnung des Selektivitätskoeffizienten benutzt werden²⁾. Aus den σ -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^{3,4)} mit guter Näherung:

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

(p_0 = Dampfdruck der reinen Substanz, γ^o = 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:

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

σ 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 Bergmann⁵⁾ vorgeschlagen worden ist.

Eingegangen am 27. Mai 1959 [Z 785]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ E. Bayer, diese Ztschr. 71, 299 [1959]. — ²⁾ E. Bayer: Gaschromatographie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, S. 102 ff. — ³⁾ H. Röck, Chemie-Ing.-Techn. 28, 489 [1956]; vgl. auch H. Röck: Ausgewählte moderne Trennverfahren, Th. Steinkopff, Darmstadt 1957, S. 91 ff. — ⁴⁾ E. F. G. Herington, in D. H. Desty: Vapour Phase Chromatography, Butterworths Scientific Publ., London 1956, S. 5 ff. — ⁵⁾ 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-chlorid¹⁾), $P_2O_5Cl_4$, 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^{2,3)} wird das Guanosin-5'-phosphat durch Chromatographie an einem stark basischen Anionenaustauscher (Dowex 1) von Phosphorsäure und Salzsäure abgetrennt und als Ba-Salz gefällt^{2,3)}.

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.

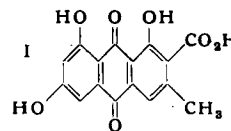
Im Vergleich zu bisher gebräuchlichen Phosphorylierungs-Reagentien erleichtert $P_2O_5Cl_4$ die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte. Eingegangen am 4. Mai 1959 [Z 784]

¹⁾ H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 296, 63 [1958]. — ²⁾ A. M. Michelson u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1949, 2476. — ³⁾ 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 beobachtet¹⁾, 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 Ergochrysin²⁾, Secalonsäure³⁾, Chrysergonsäure³⁾ und Ergoflavin⁴⁾ 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_H-6,0-Citratpuffer imprägniert ist, laufen sie langsamer ($R_s = 0,72$ bzw. 0,46) als Chrysergonsäure ($R_s = 1,00$). 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)⁵⁾ 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 Molekulargewichte²⁻⁴⁾ 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-anthracinons 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]

¹⁾ A. St. Garay u. H. Adam, Naturwissenschaften 42, 646 [1955]. — ²⁾ W. Bergmann, Ber. dtsch. Chem. Ges. 65, 1489 [1932]. — ³⁾ A. Stoll, J. Renz u. A. Brack, Helv. chim. Acta 35, 2022 [1952]. — ⁴⁾ A. Robertson u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1958, 1833. — ⁵⁾ 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 $(-CH_2-S-)_n$ erhalten¹⁾.

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

