

## Graphit-Elektroden für die Zonenelektrophorese

Von Dr. B. PALETTA

Institut für medizinische Chemie und Pregl-Labor der Universität Gruz

Bei elektrophoretischen Arbeiten muß man den Meßraum von unerwünschten Elektrolyseprodukten durch Zwischenschaltung verschiedenartigster Labyrinthsysteme abschirmen.

Es wurde versucht, die starke Adsorptionsfähigkeit des Graphit-Pulvers zum Unschädlichmachen der Elektrodenverunreinigungen auszuwerten (Abb. 1): Graphit-Pulver wird in ein Plexiglas-Kästchen (1) gefüllt, welches nach einer Seite zu einer mit Cellophan-Haut (2) überzogene Öffnung besitzt. Ein kompakter Block (3) — ebenfalls aus Plexiglas — mit einem eingesetzten Platinstift (4) bildet eine Brücke zwischen dem Graphit-Pulver (5) und den

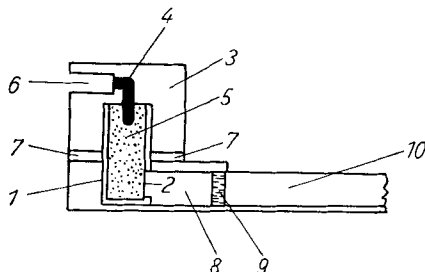


Abb. 1. Querschnitt der Graphitelektrode

stromführenden Drähten. Das Kästchen wird nun in die Ausfräsung des Plexiblocks so eingeführt, daß der aus dem Block herausragende Platinstift von oben in das Pulver hineinsticht. Am anderen Ende des Stiftes kann der Strom angeschlossen werden (6). Das Kästchen taucht bis zum oberen Rand der Öffnung in den Puffer ein, so daß Elektrolyseprodukte im Augenblick ihres Entstehens vom Pulver abgefangen werden. Infolge der Wirkung des Graphit-Pulvers genügt es, nur eine schmale Pufferzone zwischen Elektrode und Meßregion einzuschalten. Eine sehr genaue Konstanthaltung von pH, Leitfähigkeit und Temperatur erfordert es, die Pufferlösung tropfenweise strömen zu lassen, wofür die einfachsten Systeme ausreichen. Das Graphit-Pulver kann mehrmals verwendet und nach Verbrauch bequem nachgefüllt werden. In Abb. 1 bedeuten weiterhin: (7) Dichtungskörper, (8) Pufferzone, (9) Diaphragma mit Cellophanmembran und (10) Trägerschicht.

Da die Öffnung des Elektrodenkästchens auf den Trägerquerschnitt zugeschnitten und ihr Abstand zur Trägerschicht auf ein Minimum reduziert ist, wirken die Kraftlinien in gleichmäßiger Dichte unmittelbar auf den Meßraum ein, so daß ein homogenes elektrisches Feld hohen Wirkungsgrades gewährleistet wird.

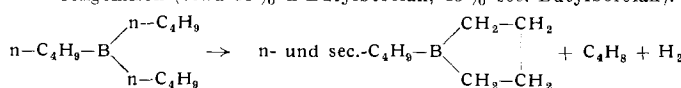
Eingegangen am 11. Januar 1960 [Z 872]

## Synthese von Alkandiolen aus Monoolefinen über Bor-Heterocyklen

Von Dr. R. KÖSTER und Dipl.-Chem. G. ROTERMUND  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

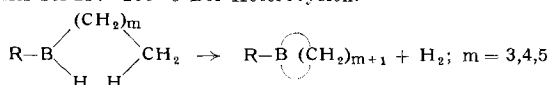
Es ist uns gelungen, ringförmige Bortrialkyle<sup>1)</sup>,  $R-B(CH_2)_n$  ( $n = 4, 5, 6$ ) auch durch Dehydrierung aus Bortrialkylen oder Alkyldiboranen herzustellen.

Bortri-n-butyl gibt bei 300 °C neben Buten (bes. Buten-(2)) und  $H_2$  bis 90 % Butyl-borocyclopentane  $C_4H_9BC_4H_9$  ( $Kp_{14} = 54-57$  °C). Es ist ein gaschromatographisch trennbares<sup>2)</sup> Isomerenmisch (etwa 85 % n-Butylborolan, 15 % sec.-Butylborolan).

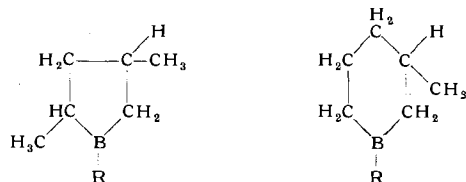


Durch Oxydation und Hydrolyse (alkal.  $H_2O_2$ ) gewinnt man leicht n-Butanol-(1), Butanol-(2) und Butandiol-(1,4). — Die Pyrolyse von Bortrialkylen<sup>3)</sup> führt nach unseren Erfahrungen stets zu Bor-Heterocyklen, wenn mindestens ein Alkylrest wenigstens 4 C-Atome in unverzweigter Kette enthält (Ausb. > 80 %).

Alkyldiborane  $B_2H_{6-n}R_n$  ( $n = 1$  bis 4) geben unter  $H_2$ -Verlust bereits bei 150–200 °C Bor-Heterocyklen.



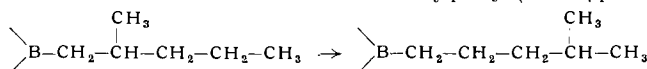
Man isoliert Isomerenmische. Die Ringgliederzahl (Fünf-, Sechs- und Siebenringe) sowie die Verknüpfungsstelle der Seitenketten R am Bor sind infolge Isomerisierungen, die während der Dehydrierung auftreten, verschieden. So gibt Bortri-(2-methylpentyl-(1))<sup>4)</sup> vier Isomere  $C_6H_{13}BC_6H_{12}$  ( $Kp_{18} = 98-102$  °C): Neben etwa 80 % Isohexyl-borocyclohexanen (zwei Verbindungen) etwa 20 % Isohexyl-borocyclopentane (zwei Verbindungen):



Isohexyl-borocyclopentane

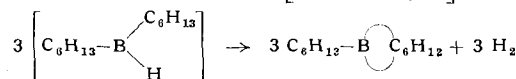
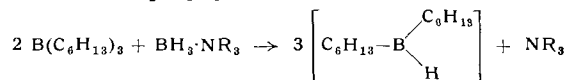
Isohexyl-borocyclohexane

Infolge Wanderung des Bor-Atoms an das andere Ende der Kohlenstoffkette besteht R u. a. aus der 4-Methylpentyl-(1)-Gruppe.



Oxydation und Hydrolyse geben daher neben 2-Methylpentandiol-(1,4) und 2-Methylpentandiol-(1,5) nicht nur 2-Methylpentanol-(1) sondern auch 4-Methylpentanol-(1).

Die Synthese von Bor-Heterocyklen gelingt auch mit N-Trialkylborazanen. Aus 1 Mol N-Triäthylborazan und 2 Mol Bortri-(2-methylpentyl-(1)) wird wie aus dem Alkyldiboran ( $C_6H_{13}$ )<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bei etwa 200 °C  $H_2$  abgespalten.



Dehydrierung des Bortri-n-hexyls liefert neben Fünf- und Sechsringen auch den siebengliedrigen Bor-Heterocyclus. Oxydation und Hydrolyse führen daher zu Hexandiol-(1,4), Hexandiol-(1,5) und Hexandiol-(1,6) und den drei n-Hexanolen (überwiegend n-Hexanol-(1)). Die isomeren Bor-Heterocyklen können durch Erhitzen ineinander umgewandelt werden, wobei sich im allgem. Sechsringe aus Fünf- und Siebenringen bilden.

Die Reaktionen eröffnen u. a. präparative Möglichkeiten zur Synthese von Alkandiolen aus Monoolefinen.

Eingegangen am 18. Januar 1960 [Z 874]

<sup>1)</sup> R. Köster, Angew. Chem. 71, 520 [1959]. — <sup>2)</sup> G. Schomburg, R. Köster u. D. Henneberg, Z. analyt. Chem. 170, 285 [1959]. — <sup>3)</sup> P. F. Winternitz u. A. A. Carotti, 135. ACS-Meeting, Boston 1959 (Abstr. of Papers S. 19-M); vgl. Angew. Chem. 71, 469 [1959]. — <sup>4)</sup> R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 678, 31 [1958]; Angew. Chem. 68, 383 [1956].

## Silbersulfidbromid und Silbersulfidjodid

Von Prof. Dr.-Ing. B. REUTER und Dipl.-Ing. K. HARDEL  
Anorganisch-Chemisches Institut der T. U. Berlin-Charlottenburg

$Ag_2S-AgBr$  bzw.  $Ag_2S-AgJ$ -Gemische geben bei 200 bis 300 °C im Vakuum nach mehreren 100 h schwarzes  $Ag_3SBr$  und  $Ag_3SJ$ . Oberhalb 430 °C zersetzt sich  $Ag_3SBr$  langsam in  $Ag_2S$  und  $AgBr$ ;  $Ag_3SJ$  ist auch bei höheren Temperaturen beständig. Beide Verbindungen werden durch Licht oder Wasser allmählich in die Komponenten zerlegt. Komplexbildende Agentien wie Thiosulfat, Rhodanid und Cyanid lösen das Silberhalogenid verhältnismäßig rasch heraus.

$Ag_3SBr$  kristallisiert in einem kubisch-primitiven Gitter mit  $a = 4,81 \pm 0,01$  Å. Aus der pyknometrischen Dichte (6,5 g/cm<sup>3</sup>) ergibt sich, daß die Elementarzelle  $Z = 1$  Formeleinheit  $Ag_3SBr$  enthält. Die Intensitäten von Guinier-Aufnahmen stehen in befriedigender Übereinstimmung mit einer Anordnung, die sich aus dem Perowskit-Typ durch Vertauschung von Kationen- und Anionenplätzen („Antiperowskit“-Typ) und durch Verschiebung der Silber-Ionen aus den Flächenmittelpunkten in Richtung einer Kante ableiten läßt. Daraus ergibt sich in der Raumgruppe  $O_h-Pm3m$  folgende Atomanordnung: ein Br in 1(a): 000; ein S in 1(b):  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ; drei Ag statistisch verteilt auf 12(h):  $0 \times \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \times, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \times, \frac{1}{2} 0 \times, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \times 0, \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$  mit  $x = 0,385$ . In der idealen Antiperowskit-Struktur würden die drei Ag die Punktlage 3(c):  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$  besetzen. Die Atomabstände betragen:  $Ag-S = 2,46$  Å,  $Ag-Br = 3,03$  Å.

Bei  $\text{Ag}_3\text{SJ}$  wurden eine Tieftemperaturmodifikation ( $\beta$ ) und eine oberhalb  $235^\circ\text{C}$  beständige Hochtemperaturform ( $\alpha$ ) gefunden.  $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$  entsteht durch Reaktion im festen Zustand aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{AgJ}$  unterhalb  $235^\circ\text{C}$ ,  $\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$  bei Temperaturen über  $235^\circ\text{C}$  sowohl aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{AgJ}$  als auch durch Umwandlung von  $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$ . Beim Abkühlen unter  $235^\circ\text{C}$  werden aus  $\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$  neben der  $\beta$ -Form auch  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{AgJ}$  gebildet.

$\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$  ist isotyp mit  $\text{Ag}_3\text{SBr}$ ,  $a = 4,91 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , pyknometrische Dichte =  $6,8 \text{ g/cm}^3$ . Mit dem Ag-Parameter  $x = 0,390$  stimmen die gemessenen und berechneten Intensitäten hinreichend überein. Die Atomabstände sind  $\text{Ag-S} = 2,51 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ag-J} = 3,11 \text{ \AA}$ .  $\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$  hat eine kubisch-raumzentrierte Zelle mit  $a = 4,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , Dichte =  $6,5 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 1$ . Wahrscheinlich ist die Struktur mit der von  $\alpha\text{-AgJ}$  verwandt.

$\text{Ag}_3\text{SBr}$  und  $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$  sind erste Beispiele für den Antiperowskit-Typ, wenn auch mit geringen Abweichungen für die Ag-Lagen. Da es sich bei diesem Gitter um ein ausgesprochenes Koordinationsgitter handelt, in dem keine  $[\text{Ag}_3\text{S}]^+$ -Komplexe<sup>2)</sup> vorliegen können, erscheint eine dem  $[\text{Ag}_3\text{S}][\text{NO}_3]$  analoge Formulierung  $[\text{Ag}_3\text{S}]^+\text{Br}^{2-}$  nicht gerechtfertigt.

Die Arbeit wurde durch ERP-Forschungsmittel und Sachbeihilfen des Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin wesentlich gefördert, wofür herzlich gedankt sei.

Eingegangen am 20. Januar 1960 [Z 873]

<sup>1)</sup> Vgl. G. Bergerhoff, Z. anorg. allg. Chem. 299, 328 [1959]. — <sup>2)</sup> Vgl. K. P. Sinha u. A. B. Biswas, J. chem. Physics 23, 404 [1955].

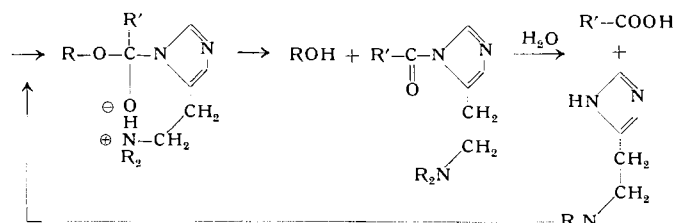
## Bifunktionelle Katalyse der Esterhydrolyse

Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,  
Institut für Chemie, Heidelberg

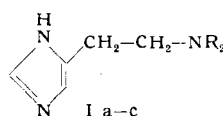
Imidazol katalysiert die Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat<sup>1)</sup> und Thiolester<sup>2)</sup>. Durch Einführung einer N-Dialkylaminoäthyl-Seitenkette in den Imidazol-Ring läßt sich die katalytische Wirksamkeit von Imidazol-Verbindungen beträchtlich verstärken.

Während die durch Imidazol beschleunigte Hydrolyse eine nucleophile Katalyse<sup>3)</sup> ist, wirken die Verbindungen vom Typ I als bifunktionelle Katalysatoren. Die katalytische Wirkung ist nicht auf p-Nitrophenylacetat beschränkt, sondern zeigt sich auch bei der Hydrolyse anderer aktivierter Ester.



Die katalytische Wirkung der drei Verbindungen I a–c ist etwa gleich groß, das 4-(2'-Diäthylamino-äthyl)-imidazol ist am wirksamsten, bei  $p_H$  7,2 etwa 36-mal wirksamer als Imidazol.

Man erhält die Amine I a–c glatt aus 4-(2'-Hydroxyäthyl)-imidazol, das nach der Methode von R. Weidenhagen gut aus 1,4-Dihydroxy-butanon-(2) zugänglich ist<sup>4)</sup>. Dieser Alkohol läßt sich mit Thionylchlorid in das entspr. Chlorid überführen, welches sich in die Amine I a–c umwandeln läßt.



- a:  $\text{R} = \text{CH}_3$   
b:  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$   
c:  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Eingegangen am 1. Februar 1960 [Z 875]

- <sup>1)</sup> M. L. Bender u. B. W. Turnquest, J. Amer. chem. Soc. 79, 1652 [1957]. T. C. Bruice u. G. L. Schmir, ebenda 79, 1663 [1957]. — <sup>2)</sup> M. L. Bender u. B. W. Turnquest, ebenda 79, 1656 [1957]. — <sup>3)</sup> M. L. Bender u. Mitarb., ebenda 80, 5380 [1958]. — <sup>4)</sup> Vgl. T. C. Bruice u. J. M. Sturtevant, ebenda, 81, 2860 [1959].

## Versammlungsberichte

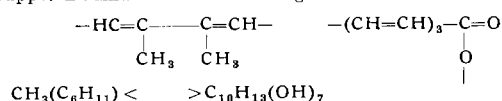
### Chemie der Naturstoffe und pharmakologisch wirksamer organischer Verbindungen

Symposium des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, 18.–22. November 1959

Aus den Vorträgen:

R. BOGNÁR, Debrecen: *Chemie und Eigenschaften des Flavofungins.*

Flavofungin, ein Stoff mit ausgeprägter mycotischer Wirksamkeit, der erstmals 1958 von J. Uri aus einer auf Wüstensand gefundenen Aktinomyeten-Species gewonnen wurde, gehört nach UV- und IR-Analyse, Elementaranalyse und verschiedenen Farbreaktionen zur Gruppe der Polyen-Antibiotika, ist aber nicht identisch mit den bereits bekannten Verbindungen Pimaricin, Nystatin, Amphotericin B, Fungichromin, Lagosin, Filipin und Fumagillin. Flavofungin (angenommene Bruttoformel:  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_9 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) ist gegenüber Luft und Licht wenig beständig und verliert nach Hydrierung seine antibiotische Wirksamkeit. Es enthält 7 acetylierbare OH-Gruppen, 5 hydrierbare C=C-Doppelbindungen, von denen mindestens 4 konjugiert sind. Es enthält keinen alicyclischen Ring, mindestens 2, wahrscheinlich 3 C- $\text{CH}_3$ -Gruppen, von denen 2 in eine Polenkette vicinal eingebaut sind. Ozonolyse und oxydativer Abbau sprechen für eine  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{11})$ -Gruppe. Demnach sind die wichtigsten Bauelemente:



G. FODOR und Mitarb., Budapest: *Über die technische Darstellung des Atropins und über die direkte Synthese von (–)-Hyoscyamin.*

Eine rationelle Synthese des Atropins ist ausgehend von Dimethoxy-dihydrofuran, das zu Succin-dialdehyd (Acetalform) hydriert und mit Acetondicarbonsäure und Methylamin zu Tropinon umgesetzt wird (Ausbeute 87 %) möglich. Für die Veresterung mit Tropasäure erwies sich die Umsetzung von geschmolzenem Acetyl-tropasäurechlorid mit Tropinhydrochlorid am geeignetsten.

Um (–)-Hyoscyamin direkt aufzubauen, zerlegt man Tropasäure-Racemat mit 1R.2R-1-p-Nitrophenyl-2-aminopropan-1,3-diol, wobei aus wässriger Lösung jeweils das Alkaminsalz der (–)-Tropasäure auskristallisiert. Unter Anwendung des 2 S.1 S-Aminodiols läßt sich (+)-Tropasäure als Salz ebenfalls optisch rein abscheiden.

Die in der Mutterlauge des (–)-Tropasäure-salzes befindliche (+)-Tropasäure wird auf Atropin durch Racemisierung verarbeitet, die optisch reine linksdrehende Säure acetyliert und mit Thionylchlorid in das Acetyl-tropasäurechlorid übergeführt. Die Acylierung von Tropinhydrochlorid mit diesem Säurechlorid zu (–)-Hyoscyamin gelingt in der Schmelze bei  $70^\circ\text{C}$  (Reinbase  $[\alpha]_D = -21^\circ$ ).

M. SUCHY, V. BENESOVÁ, V. HEROUT und F. ŠORM, Prag: *Über die Struktur des Cnicins, des Bitterstoffes aus der Pflanze Cnicus benedictus L.*

Cnicin, der Bitterstoff aus *Cnicus benedictus* wird aus einem Chloroform-Extrakt durch Chromatographie mit einem Benzol-Aceton-Gemisch an einer Aluminiumoxyd-Säule rein erhalten; Bruttoformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_7$ . Bei der Hydrierung von Cnicin zum Schutz gegen Polymerisation erhält man ein Gemisch von Hydrierungs- und Hydrogenolyse-Produkten, aus dem man durch Chromatographie ein Polyhydroxy-esterlacton in kristalliner Form erhält, das nach dem Verseifen ein Dihydroxy-lacton der Summenformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$  liefert. Auf Grund des IR-Spektrums des Hydrierungsproduktes folgt für das Cnicin selbst die Struktur eines monocyclischen Sesquiterpens, in dem eine der beiden OH-Gruppen durch einen Acyl-Rest der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$  verestert ist. Als Säurekomponente konnte im Hexahydro-cnicin  $\alpha$ -Hydroxymethyl- $\gamma$ -hydroxybuttersäure ermittelt werden, die im ursprünglichen Cnicin als  $\alpha,\beta$ -Hydroxymethyl-acrylsäure vorgelegen haben muß. Durch Oxydation des Dihydroxy-lactons mit Chromoxyd erhält man die Ketolactonsäure ( $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ), woraus