

Diese Umsetzungen, die bislang nicht unter Stickstoff durchgeführt wurden, lassen sich so erklären, daß aus I unter Verlust von Stickstoff und Schwefeldioxyd Dehydrobenzol (II) entsteht, das dann in bekannter Weise zu den Produkten weiterreagiert.

Die Reaktionen von I werden weiter untersucht, insbes. im Hinblick auf sein Verhalten im Gaszustand.

Eingegangen am 18. Mai 1961 [Z 90]

¹⁾ G. Wittig u. H. F. Ebel, Angew. Chem. 72, 564 [1960]. — ²⁾ G. Wittig u. H. F. Ebel, unveröffentlichte Arbeiten. — ³⁾ M. Stiles u. R. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. 82, 3802 [1960].

Dünnschichtchromatographie von Nucleinsäure-Derivaten an Anionenaustauscher-Schichten

Von Dr. K. R A N D E R A T H

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Die Dünnschichtchromatographie¹⁾ läßt sich nicht ohne weiteres auf Nucleinsäure-Derivate übertragen. Da diese stabile Ca-Komplexe bilden, ist vermutlich der in den Schichten enthaltene Gips dafür verantwortlich. Wir haben deshalb gips-freie Kieselgel-Schichten hergestellt, an denen sich auch Nucleosidpolyphosphate chromatographieren lassen. Als Bindemittel hat sich Kolloidum bewährt²⁾. Methanol-Ammoniak-Wasser-Gemische sind als Laufmittel brauchbar. Besonders gute Nucleotidtrennungen konnten wir an Schichten aus Ecteola-Cellulose³⁾, einem schwach basischen Anionenaustauscher, erzielen (Bindemittel: Kolloidum). Tabelle 1 zeigt R_F-Werte einiger Adenin-Nucleotide (Kapazität des Austauschers 0,41 mÄq N/g; Elutionsmittel 0,15 M NaCl, aufsteigend). Für 10 cm Laufstrecke, die zur Trennung im allgemein ausreicht, werden nur etwa 15 min benötigt. Die chromatographierten Verbindungen lassen sich mit einer UV-Lampe nachweisen. Da die Ecteola-Schicht wesentlich schwächer UV-Licht absorbiert als die Kieselgel-G-Schicht, liegt die Erfassungsgrenze sehr niedrig, für Adenin-Verbindungen bei etwa 10⁻³ Mikromol.

Substanz	R _F -Wert
3'-AMP	0,48
5'-AMP	0,57
ADP	0,36
P ¹ -[Adenosyl-(5')]-P ² -methyl-pyrophosphat	0,46
P ¹ -[Adenosyl-(5')]-P ² -phenyl-pyrophosphat	0,32
ATP	0,21

Tabelle 1

Auch Nucleobasen und Nucleoside können an der Austauscherschicht mit verd. Salzlösungen getrennt werden. Hier handelt es sich um Adsorptions- bzw. Verteilungsvorgänge. Wir prüfen z. Zt. Schichten aus nicht modifizierter Cellulose auf ihre Verwendbarkeit in der Dünnschichtchromatographie.

Vorteile der Chromatographie an Ionenaustrauscher-Schichten sind die Schnelligkeit und die Trennbarkeit geringer Mengen ähn-

licher Verbindungen unter schonenden Bedingungen. Das Hauptanwendungsgebiet dürfte in der Biochemie liegen.

Eingegangen am 5. Juni 1961 [Z 98]

¹⁾ E. Stahl, Chemiker-Z. 82, 323 [1958]. — ²⁾ Vorschlag von Dipl.-Chem. Erika Ehrhardt, Darmstadt. — ³⁾ E. A. Peterson u. H. A. Söber, J. Amer. chem. Soc. 78, 751 [1956].

3-Benzoxepin

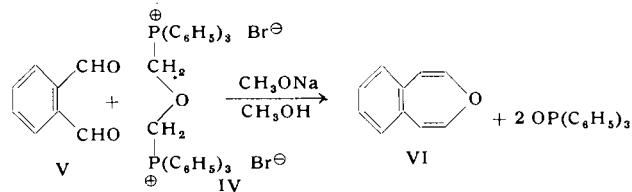
Von Prof. Dr. K. D I M R O T H und Dipl.-Chem. G. P O H L

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Oxepin (I), wegen seiner Beziehungen zu Furan, Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen von erheblichem theoretischen Interesse, ist bis heute unbekannt. Den Arbeitskreisen von J. Meinwald¹⁾ und von W. Parkham²⁾ gelang die Synthese von 2,3-Dihydrooxepin (II), uns³⁾ die von 4,5-Dihydrooxepin (III), keinem jedoch die Dehydrierung zum Oxepin I.



Wir konnten jetzt unsubstituiertes⁴⁾ 3-Benzoxepin (VI⁵⁾) mittels einer modifizierten Wittig-Reaktion⁶⁾, ausgehend von α, α' -Dibrom-dimethyläther und Triphenylphosphin über das krist. Bis- $(\alpha, \alpha'$ -triphenylphosphonium)-dimethyläther-dibromid (IV) vom Fp 292–294 °C und Phthalaldehyd (V) mit Natriummethylat in absol. Methanol erhalten.



3-Benzoxepin kristallisiert in zitronengelben Blättchen vom Fp 84 °C, hat einen dem Naphthalin zum Verwechseln ähnlichen Geruch und ist wie dieses leicht sublimierbar. Gegen verd. Säuren ist es ziemlich stabil; beim Kochen mit konz. alkoholischer Salzsäure entsteht ein ungesättigter Aldehyd, wahrscheinlich Inden-3-aldehyd, der als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone (Fp 230 °C) abgefangen werden kann. Die katalytische Hydrierung liefert 1,4-Tetrahydro-3-oxepin. Es ist identisch mit einem von W. Noelle⁷⁾ hergestellten Präparat aus 1,2-Bis-(β -hydroxyäthyl)-benzol und konz. Schwefelsäure. — Eingegangen am 23. Mai 1961 [Z 92]

¹⁾ J. Meinwald, D. W. Dicker u. N. Danieli, J. Amer. chem. Soc. 82, 4087 [1960]. — ²⁾ E. E. Schweizer u. W. E. Parkham, ebenda 82, 4085 [1960]. — ³⁾ K. Dimroth, H. Freyschlag u. G. Pohl, unveröffentl.; Dissertation G. Pohl 1961. — ⁴⁾ K. Dimroth u. H. Freyschlag, Angew. Chem. 69, 95 [1957]; Chem. Ber. 90, 1623 [1957]. — ⁵⁾ G. Wittig, H. Eggers u. P. Dünffer, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 [1958]. — ⁶⁾ Bezeichnung nach „The Ring Index“, 2. Aufl. 1960, Amer. chem. Soc. — ⁷⁾ W. Noelle, Diplomarbeit Marburg 1961.

Versammlungsberichte

Französisch-deutsches Chemiker-Treffen Tübingen-Lyon

4. bis 5. April 1961 in Lyon

W. RÜDORFF und G. PAUSEWANG, Tübingen: Über die Bildung von Cyanwasserstoff bei der Einwirkung von Ammoniak auf kohlenstoff-haltiges Eisen.

Ammoniak reagiert mit in Eisen gelöstem Kohlenstoff unter Bildung von Blausäure. Die Reaktion setzt bei etwa 350 °C ein. Versuche mit einer Eisenlegierung (3,78% C, Teilchengröße 0,10–0,15 mm) ergaben, daß bei 850 °C 75% des gebundenen Kohlenstoffs in HCN umgewandelt werden. Neben dieser Hauptreaktion verläuft eine zweite, die eine weitere Entkohlung des Eisens bewirkt. Vermutlich handelt es sich hierbei um die Bildung von Methan u. a. Kohlenwasserstoffen. An der HCN-Bildung ist nur der im Eisen gelöste bzw. als Zementit gebundene C beteiligt, nicht dagegen graphitischer Kohlenstoff. Wolfram- und Titan-carbid liefern mit Ammoniak unter gleichen Bedingungen nur Spuren von HCN.

S. J. TEICHNER und M. FARON, Lyon: Messung des thermischen Akkomodationskoeffizienten von Neon an Fäden aus Wolfram oder Gold/Palladium-Legierungen in Gegenwart von Wasserstoff.

Die Messung des thermischen Akkomodationskoeffizienten erlaubt die Untersuchung der Beziehungen zwischen dem Elektronenzustand von Metallen und Legierungen und ihrer Fähigkeit zur Chemisorption elektronenliefernder Gase, z. B. Wasserstoff, in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Oberfläche des Metallfadens muß vor der Untersuchung durch Erhitzen auf Weißglut bei 10⁻¹⁰ Torr von adsorbierten Gasen gereinigt werden.

Es zeigte sich, daß der thermische Akkomodationskoeffizient des Neons am W-Faden zunimmt, wenn dessen Oberfläche durch aus der Luft adsorbierte Gase verunreinigt ist. Der Koeffizient ver-