

konnten systematisch untersucht werden. Gerade bei vergleichenden Untersuchungen ist es — im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit — erforderlich, sich an die gegebenen Normen (Schichtdicke, Trägerscheibenformat, Kammergröße, Sättigungszustand, Laufstrecke usw.) zu halten. Modifikationen erscheinen nur dann als begründet, wenn sie einen weiteren Fortschritt bringen. Von gelegentlich beschriebenen Streichgeräten kann dies nicht behauptet werden⁸⁸), auch nicht von sog. Vereinfachungen, die auf Kosten der Genauigkeit gehen.

Die Entwicklungsmöglichkeiten der Methode liegen in der Verwendung verschiedenartiger Schichten⁸⁹) und Techniken⁹⁰). Von besonderem Interesse sind „schnellauflaufende“, einfach zusammengesetzte Fließmittel und noch empfindlichere und spezifischere Reaktionen zur Sichtbar-

- ⁸⁸) Auf eine Veränderung der Schichtdicke wurde bisher bewußt verzichtet, um zu gut reproduzierbaren Standardbedingungen zu kommen. Neuerdings ist das Desaga-Streichgerät mit einer Schichtdickenregulierung (0–2 mm) versehen.
⁸⁹) Vgl. ⁸⁸) und Druckschrift Macherey, Nagel & Co., Düren, über MN-Cellosepulver 300, 300 G und andere spezielle Pulver für die Dünnschicht-Chromatographie.
⁹⁰) E. Stahl, Z. analyt. Chem. 181, 303 [1961].

machung. Für den Analytiker wären genauere, direkte spektralphotometrische Auswertemethoden wichtig. Nie sollte versäumt werden, Vergleiche mit anderen chromatographischen Methoden anzustellen.

Wie die Literatur zeigt, wurde die Dünnschicht-Chromatographie vor allem zur adsorptionschromatographischen Schnelltrennung lipophiler Stoffgemische verwendet. Besonders interessant erscheint die Möglichkeit, auf einer Schicht im zweidimensionalen Kombinationsverfahren zunächst eine adsorptions- und dann eine verteilungschromatographische Weiterauf trennung vornehmen zu können.

Die Dünnschicht-Chromatographie dürfte in der medizinischen Diagnose, in der Pharmakognosie und bei der Verfolgung organisch-chemischer Reaktionen zu einem ebenso unentbehrlichen Hilfsmittel werden, wie sie es in der pharmazeutisch-chemischen Industrie und in der Biochemie bereits ist.

Ich möchte zahlreichen Kollegen aus dem In- und Ausland danken, die mir durch laufende Mitteilungen und Übersendung ihrer Arbeiten einen Überblick auf diesem Gebiet ermöglichten.

Eingegangen am 5. Mai 1961 [A 158]

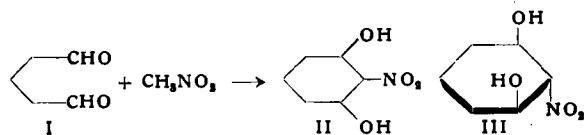
Zuschriften

Nitromethan-Kondensation von Pentandial-1.5

Von Dr. F. W. LICHTENTHALER

Department of Biochemistry, University of California,
Berkeley (USA)

Einige Dialdehyde reagieren bekanntlich mit Nitromethan unter Ringschluß zu Nitrodiolen^{1,2}). Ein weiteres Beispiel ist Pentandial-1.5 (I), das in wäßrig-methanolischer Lösung bei $pH=10$ mit einem Überschuß von Nitromethan ein Gemisch isomerer 2-Nitrocyclohexandiole-1.3 (II) liefert³), woraus sich durch Ätherextraktion ein chromatographisch einheitliches Isomeres ($R_f=0,74^4$); F_p 143–144 °C) in 55 % Ausbeute isolieren läßt. Das kernmagnetische Protonenresonanzspektrum des Diacetats (F_p 87–88 °C) ergab für die Protonen der Acetat-Gruppen ein scharfes Signal bei



$\delta = 2,0$ ppm, dessen Lage auf zwei äquatoriale Acetoxy-Gruppen hinweist⁵) und somit von den drei theoretisch möglichen Konfigurationen (trans, cis und D,L) die D,L-Isomere ausschließt. Das Diacetat des cis-Isomeren könnte in einer der beiden Konformationen (zwei äquatoriale Acetoxy-Gruppen, axiale Nitrogruppe) ebenfalls ein Acetat-Signal bei 2,0 ppm geben, jedoch ist dies unwahrscheinlich im Hinblick auf die Nitromethan-Kondensation von Glyoxal⁶) und 6-Nitrohexosen⁵), wobei Nitrodiol mit äquatorialer Nitrogruppe entstehen. Der isolierten Verbindung dürfte somit die trans-2-Nitro-cyclohexandiol-1.3-Struktur (III) zu kommen.

Behandeln von III mit Alkali und anschließendes Ansäuern ergibt ein Gemisch von III und einem anderen Isomeren ($R_f=0,4^4$), welches ebenfalls in der Kondensationslösung nachweisbar ist und wahrscheinlich D,L-Konfiguration besitzt.

Eingegangen am 12. Juni 1961 [Z 103]

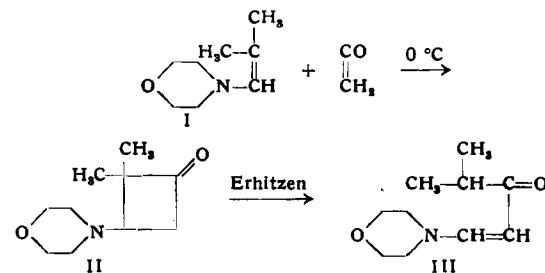
¹) H. H. Baer u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 81, 5184 [1959]; 82, 3709 [1960]; H. H. Baer, Chem. Ber. 92, 2865 [1960]; A. C. Richardson u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 1132 [1961]. — ²) F. W. Lichtenhaller u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 2005 [1961]. — ³) Die Kondensation ist schon früher von McCasland, Matchett u. Hollander (J. Amer. chem. Soc. 74, 3429 [1952]) unter anderen Bedingungen versucht worden. Sie erhielten in 3 % Ausbeute ein unreines Produkt vom F_p 139–142 °C. — ⁴) In n-Butanol/Essigsäure/Wasser (4:1:5). — ⁵) F. W. Lichtenhaller, Chem. Ber. 94, im Druck.

Cyclobutanon-Derivate durch Cycloaddition

Von Priv.-Doz. Dr. G. OPITZ, Dr. H. ADOLPH,
cand. chem. M. KLEEMANN
und cand. chem. F. ZIMMERMANN

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Aus 1-Morpholino-isobuten (I) und Keten entsteht bei 0 °C durch Cycloaddition 2,2-Dimethyl-3-morpholino-cyclobutanon (II), farblose Kristalle vom F_p 40 °C, $K_{p_{0,4}}^{22}$ 82–84 °C, λ_{max}^{219} $\mu\mu$ ($\epsilon = 500$) in Hexan, IR-Spektrum 1778 cm^{-1} ; Hydrochlorid F_p 137 °C, IR-Spektrum 1790 cm^{-1} .



Bei der Destillation lagert sich II teilweise, bei längerem Erhitzen quantitativ unter Ringöffnung in das höhersiedende vinylogen Carbonsäureamid III um, das identisch ist mit der aus Morpholin und Isopropyl-(β -chlorvinyl)-keton erhaltenen Base vom $K_{p_{0,4}}^{22}$ 122–124 °C, λ_{max}^{289} $\mu\mu$ ($\epsilon = 23000$) in Hexan. III liefert bei der alkalischen Hydrolyse Isopropyl-methyl-keton, mit CH_3MgI Isopropyl-propenyl-keton. Aus der Menge an isoliertem III geht hervor, daß die Cycloacylierung von 1-Morpholinoisobuten mit Keten zur Cyclobutanon-Base II zu mindestens 85 % eintritt.

Analoge Cycloadditionen gelingen mit Keten und 1-Pyrrolidino- bzw. 1-Piperidino-isobuten, 1-Piperidino-2-äthyl-butene und ähnlichen Enaminen in guten Ausbeuten. Die Tendenz zur Ringöffnung der Cyclobutanon-Basen wird in erster Linie durch die Natur des Amin-Restes bestimmt.

Da aus Acetylchlorid und Triäthylamin im Reaktionsgemisch erzeugtes Keten ebenso glatt reagiert wie gasförmiges Keten, kann das Verhalten α,β -ungesättigter Amine gegenüber Keten und substituierten Ketenen ohne deren Isolierung bei Verwendung der entspr. Säurechloride untersucht werden. So erhält man in Gegenwart von Triäthylamin aus I und Propionylchlorid 2,2,4-Tri-methyl-3-morpholino-cyclobutanon und mit Isobutyrylchlorid 2,2,4,4-Tetramethyl-3-morpholino-cyclobutanon, dem die Ringöffnung zu einem vinylogen Carbonsäureamid versperrt ist.

Eingegangen am 20. Juli 1961 [Z 134]