

Das zeigten bereits Arbeiten von King und Ecuyer [1] am 9-Hydroxy-laudanosin (Ia – 6,7,3',4'-tetramethoxy-I). Vortr. beobachtete [2] eine analoge Spaltung an einem aus Narkotin erhaltenen Glykol [3]. Zur Klärung des Reaktionsmechanismus synthetisierte Vortr. I über das (Isochinolyl)-(phenyl)-carbinol-(9) [4] und baute I nach Hofmann ab.

Die von der Norm abweichende Spaltungsreaktion ist folgendermaßen zu deuten: durch den nucleophilen Angriff des OH⁻ der quartären Base auf das Carbinol-Proton am C₉ entsteht ein inneres Salz. Dieses lagert sich unter Elektronenverschiebung zum präformierten Aldehyd und zu einem Ylid um, das durch Protonisierung und Hydroxylierung in eine quartäre, am C₁ nicht substituierte Tetrahydroisochinolinium-Verbindung übergeht, die dann erst normal nach Hofmann zur Vinylbase II aufgespalten wird. Unter dem Einfluß der starken Lauge unterliegt der Aldehyd III einer Cannizzarischen Reaktion. Der für I angegebene Mechanismus gilt auch für I-Verbindungen mit negativen Substituenten, wie sie in Alkaloiden vorkommen.

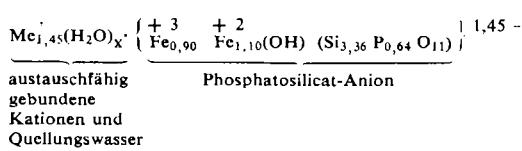
[VB 559]

Quellungsfähiges Phosphatosilicat aus Lungen Silicosekranker

Armin Weiss, Heidelberg

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg, am 9. Januar 1962

In Lungen Silicosekranker tritt ein quellungsfähiges Silicat auf [5]. Es wurde isoliert und näher untersucht. Das Band-silicat hat die Formel



Die Verbindung ist zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung befähigt. Die Quellung scheint wesentlich beeinflußt zu werden durch den diadochen Ersatz von Silicium gegen Phosphor. Ähnliche phosphat-haltige Silicate sind in der Natur sonst nicht bekannt.

Die Verbindung wird im Tierversuch sowohl in der Lunge als auch in der Bauchhöhle innerhalb weniger Wochen aus Quarz gebildet. Die Untersuchung großer Staubzellherde deutet darauf hin, daß die Bildung nur intrazellulär geschieht. Die quellungsfähige Verbindung verdient besonderes Interesse, weil im Inneren von quellungsfähigen Verbindungen, also in den nur wenige Å dicken Flüssigkeitsschichten chemische Reaktionen ablaufen können, die unter sonst gleichen Bedingungen in freier Lösung nicht eintreten. Hierzu gehören eine Proteasewirkung, eine Oxydasewirkung und die Auslösung einer Faltungsisomerie bei Proteinen.

[VB 558]

Gaschromatographische Spaltung racemischer Verbindungen

G. Karagounis und E. Lemperle, Freiburg/Brsg.

GDCh-Ortsverband Freiburg/Brsg., am 27. Januar 1962

Vortr. haben zunächst erfolgreich chromatographisch mit Säulenfüllungen aus inaktivem Material, dessen Oberfläche mit einer optisch aktiven Substanz in Schichten von wenigen

[1] S. King u. L. Ecuyer, J. chem. Soc. (London) 1937, 427.

[2] Diss. W. Wiegrefe, Braunschweig 1961, Veröffentlichungen von W. Awe u. W. Wiegrefe folgen.

[3] R. Robinson u. R. Mirza, Nature (London) 166, 271 (1950).

[4] P. Dyson u. D. Hammick, J. chem. Soc. (London) 1937, 1724.

[5] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 324, 153 (1961).

Moleküllagen belegt war, gearbeitet. Diese Spaltungen wurden auf gaschromatographisches Gebiet übertragen, um den Einfluß des Lösungsmittels, welches auf die selektive Adsorption der Antipoden ausgleichend zu wirken scheint, zu eliminieren. Als stationäre Phasen mit optischer Aktivität dienten sowohl feste Oberflächen (Stärke, Saccharose, α -Campher- β -sulfosäure, d-[Co(en)₃]Br₃) als auch mit aktiven Flüssigkeiten (α -Weinsäureäthylester, α -Phthalsäure-isoamylester, Heptamethylactose, Heptamethylsaccharose) belegte inaktive Trägermaterialien (Sterchamol, Silicagel usw.). In acht Fällen (DL-sek. Butyl-methyl-äther, DL-1,2-Dichlor-hexafluorcyclbutan, DL-Brompropionsäuremethylester, DL-2-Methyl-1-butanol, Acetyl-methyl-carbinol, DL-sek. Butanol, DL-2-Brompentan, DL-Brombuttersäureäthylester) war eine deutliche Aufspaltung der gaschromatographischen Banden zu beobachten, wenn die stationäre Phase optisch aktiv war. Dagegen sind die Banden bei inaktiver stationärer Phase scharf und einheitlich. Die zeitliche Differenz der Maxima beträgt eine bis drei Minuten, so daß ein Auffangen der Antipoden in präparativem Ausmaß versucht werden soll. Als Detektor soll ein speziell angefertigter Rotamesser dienen, da bei Benutzung bekannter Detektoren (Wärmeleitfähigkeitszelle usw.) eine Racemisierung nicht ausgeschlossen erscheint. Der Stand des Schwimmers bei einer gegebenen Strömungsgeschwindigkeit im Rotamesser hängt von Dichte und Viscosität des Gases ab. Beim Passieren des Dampfes einer organischen Substanz ändert sich der Höhenstand, was als Signal zum Tauschen der Fraktionsfallen benutzt wird.

[VB 562]

Papierelektrophoretische Wanderung der Erdalkalimetalle

H. Klamberg, Marburg/L.

GDCh-Ortsverband Marburg/L., am 12. Januar 1962

Die Bedingungen für eine kontinuierliche papierelektrophoretische Trennung aller Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems können aus deren Verhalten bei der diskontinuierlichen papierelektrophoretischen Wanderung abgeleitet werden. Dabei ist es möglich, die störenden Einflüsse von Elektroosmose und Sog auf die gemessenen Wanderungswege s_M der Metallionen mit Hilfe folgender Korrekturformel rechnerisch zu eliminieren:

$$s_{0M} = \frac{(x_M - x_{I_1}) \cdot 10}{10 - (x_{I_1} - x_{I_2})} \cdot \ln \frac{10}{x_{I_1} - x_{I_2}}$$

Hierzu wird neben der Metallsalz-Lösung ein Nichteletrolyt als Indikatorsubstanz (z. B. Glycerinaldehyd) an zwei Stellen im Abstand von 10 cm mit aufgetragen. In der Gleichung bedeuten dann: s_{0M} = korrigierter Wanderungsweg des Metalls; x = Koordinate in der Wanderungsrichtung, und zwar x_M für den gewanderten Metallfleck, x_{I_1} für einen zusammen mit dem Metall aufgetragenen Indikatorfleck 1 und x_{I_2} für den anderen Indikatorfleck 2.

Die geringe Differenzierung der Wanderungswege der Erdalkalimetalle in inerten Elektrolytlösungen reicht für eine zufriedenstellende Auftrennung nicht aus. In Komplexbildner enthaltenden Elektrolytlösungen sind die Wanderungswege der Metallionen eine Funktion der mittleren Koordinationszahl \bar{n} . Auf Grund dieser Annahme können Bedingungen vorausgesagt werden, unter denen optimale Trenneffekte zu erreichen sind; bei der Trennung der Erdalkalimetalle werden unter Verwendung von einigen organischen Carbonsäuren und ihren Derivaten (z. B. Malonsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Iminodessigsäure) als Komplexbildner gute Resultate erhalten. Außerdem werden so bestimmte Fleckenformen und Schwanzbildungen als Konzentrationseffekte erklärt. Umgekehrt lassen sich aus den gemessenen elektrophoretischen Beweglichkeiten quantitative Rückschlüsse auf die Stabilitäten der vorliegenden Komplexe ziehen.