

Ionenaustauscher-Schichten sind jedoch bei der Chromatographie der Nucleotide einfachen Celluloseschichten eindeutig überlegen.

Nucleobasen und Nucleoside lassen sich an Schichten aus nichtmodifizierter Cellulose wie in der Papier-

chromatographie [19] mit destilliertem Wasser oder verdünnten Salzlösungen trennen [4, 5]. Auch an DEAE- und ECTEOLA-Cellulose-Schichten gelingt die Trennung mit wässrigen Laufmitteln. Man beobachtet eine bemerkenswerte Übereinstimmung der R_F -Werte [3] von Verfahren zu Verfahren.

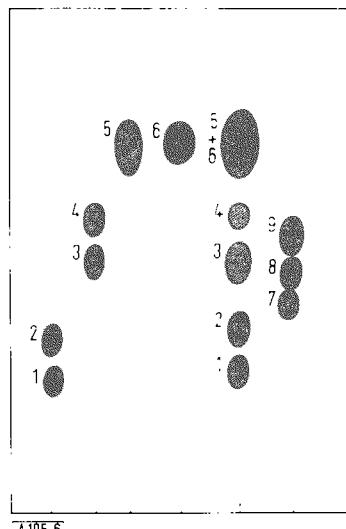


Abb. 6. Dünnschicht-Chromatogramm von Nucleotiden [5] auf Cellulose MN 300 G [15]. Laufmittel: gesättigte Ammoniumsulfatlösung / 1 M Natriumacetatlösung / Isopropanol 80:18:2 (v/v) [18]. Laufstrecke: 10 cm in etwa 90 min.

1 = 3'-AMP. — 2 = 2'-AMP. — 3 = 3'-GMP. — 4 = 2'-GMP. — 5 = 2'- und 3'-CMP. — 6 = 2'- und 3'-UMP. — 7 = 5'-AMP. — 8 = ADP. — 9 = ATP.

[18] R. Markham u. J. D. Smith, Biochem. J. 49, 401 (1951).

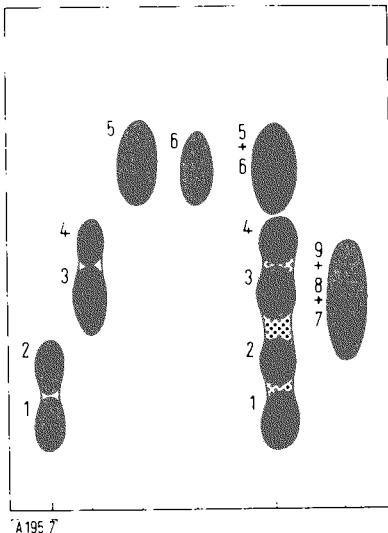


Abb. 7. Papierchromatogramm von Nucleotiden unter gleichen Bedingungen wie das Dünnschicht-Chromatogramm der Abb. 6 [5]. Papier: 2043 b (Schleicher und Schüll). Laufstrecke: 10 cm in etwa 130 min. Numerierung siehe Legende zu Abb. 6

Prof. Dr. F. Cramer bin ich für sein Interesse und die großzügige Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 2. März 1962 [A 195]

[19] C. Tamm, H. S. Shapiro, R. Lipshitz u. E. Chargaff, J. biol. Chemistry 203, 673 (1953).

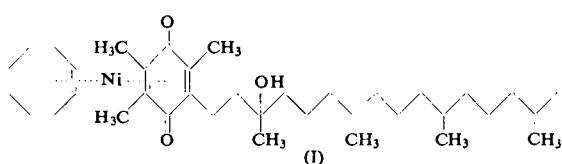
ZUSCHRIFTEN

Vitamin-E-Chinon-nickel(0)-cyclooctadien(1,5)

Von Dr. G. N. Schrauzer und Dipl.-Chem. H. Thyret [1]

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Im Rahmen unserer Arbeiten [2] fanden wir, daß Vitamin-E-chinon mit Nickelcarbonyl bei 70–80 °C in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctadien(1,5) den Nickel(0)-„Sandwich“-Komplex I ergibt. Vitamin-E-chinon-Ni(0)-cyclooctadien (1,5) wurde als tiefrotes, bis 150 °C beständiges, hochviscoses Öl isoliert. Seine Struktur (I) folgt eindeutig aus der Analyse und den IR-, UV- und ^1H -NMR-Spektren. So verschiebt sich die C=O-Bande des Tocochinons bei



der Komplexbildung um 114 cm^{-1} von 1647 nach 1533 cm^{-1} und es treten für das symmetrisch π -komplexgebundene Cyclooctadien(1,5) charakteristische Banden bei 779 , 824 und 860 cm^{-1} auf. Das UV-Spektrum ist dem des Cyclooctadien(1,5)-Ni(0)-durochinons sehr ähnlich. Im Protonenresonanz-Spektrum liegt das Signal der vier olefinischen Protonen des π -gebundenen Cyclooctadiens bei $\tau = 2,28$, während das der aliphatischen Protonen des Diens bei $\tau = 1,90$ (40 mHz) auftritt. Der übrige Teil des NMR-Spektrums ist dem des d,l- α -Tocochinons sehr ähnlich. Die längere Zeit luftstabile Verbindung ist in Benzol, halogenierten Kohlenwas-

serstoffen, Alkoholen, Äthern und in Aceton löslich und in Wasser unlöslich. Es handelt sich um den ersten definierten π -Komplex eines Übergangsmetalls mit einem Naturstoff, der z. B. im Hinblick auf die mögliche Cancerogenität des Nickels interessante physiologische Untersuchungen verspricht.

Eingegangen am 21. Mai 1962 [Z 289]

[1] 4. Mitteilung über Komplexe vom Typ des Bis-durochinon-nickel(0); 3. Mitt.: G. N. Schrauzer u. H. Thyret, Z. Naturforsch. 17b, 73 (1962).

[2] G. N. Schrauzer u. H. Thyret, J. Amer. chem. Soc. 82, 6420 (1960); Z. Naturforsch. 16b, 353 (1961). — Bei der Reaktion von d,l- α -Tocochinon mit Nickelcarbonyl entstehen paramagnetische, salzartige, unlösliche Verbindungen, in denen das Nickel ähnlich wie im Reaktionsprodukt von p-Benzochinon mit Nickelcarbonyl zweiwertig ist.

Explosion durch Tropylium-perchlorat

Von Dr. P. G. Ferrini und PD. Dr. A. Marxer

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel
Pharmazeutische Abteilung

Bei einer schweren Explosion von Tropylium-perchlorat wurden ein Chemiker schwer und ein Laborant lebensgefährlich verletzt. Tropylium-perchlorat ist in der Literatur wiederholt beschrieben worden und wird oft als Ausgangsmaterial zu Synthesen herangezogen. Nach dem normalen Verlauf von Reaktionen im 0,1 Mol-Ansatz wurden größere Mengen (80 g) durch einen Pulvertrichter in einen Rundkolben abgefüllt. Die im Pulvertrichter aufgehäufte Substanz sollte mit

Hilfe eines Glasstabes durch den ziemlich weiten Hals des Trichters hindurchgedrückt werden. Bei der Berührung mit dem Glasstab (statische Elektrizität?) detonierte das Tropylium-perchlorat. Durch die Wucht der Explosion wurden die Tischplatte und die darunter befindlichen Lösungsmittelflaschen zertrümmert. Die herausgeschleuderten Lösungsmittel verursachten einen Brand. Eine nach der Explosion bekanntgewordene Publikation von A. P. ter Borg et al. (Shell Laboratories, Amsterdam) [1] erwähnt im experimentellen Teil die explosive Natur des Tropylium-perchlorates. Da die unscheinbare Notiz, die auf Beobachtungen von A. Dreiding (Universität Zürich) basiert, ungelesen bleiben könnte, erachten wir es als notwendig, ausdrücklich auf die Gefährlichkeit dieser Substanz hinzuweisen.

Eingegangen am 25. Mai 1962 [Z. 292]

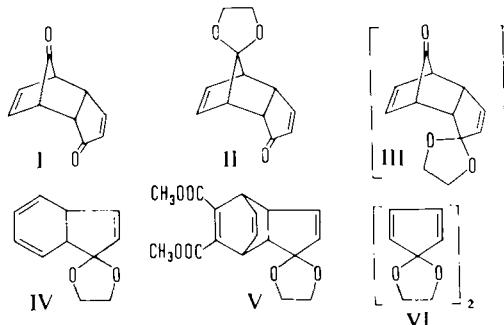
[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 164 (1962).

Cyclopentadienon-äthylenketal

Von Prof. Dr. E. Vogel und cand. chem. E.-G. Wyes

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Cyclopentadienon [1] dimerisiert bereits im Entstehungszustand bei 5°C in nicht umkehrbarer Reaktion zu I (endo-Konfiguration [2]). Umsetzung von I mit überschüssigem Äthylenglykol in Benzol gibt das Monoketal II, Fp 94–95°C (Rohausb. 94%); die Lage der Ketogruppe folgt aus den UV- und IR-Spektren. Unterwirft man II bei 400°C im Vakuum

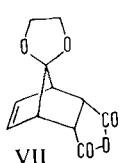


der Pyrolyse, so wandelt es sich unter Verlust von Kohlenoxyd nahezu quantitativ in das Äthylenketal (IV) des unbekannten 8,9-Dihydroindenons um. IV zeigt das für 8,9-Dihydroinden [3] typische UV-Spektrum; bei der katalytischen Hydrierung nimmt es drei Mole Wasserstoff auf.

Wir nehmen an, daß bei der Pyrolyse von II in Analogie zu der von Woodward und Katz [4] entdeckten reversiblen Cope-Umlagerung von α -1-Hydroxy-dicyclopentadien in syn-8-Hydroxy-dicyclopentadien primär III entsteht. Für III ist unter den Pyrolysebedingungen ein durch das thermische Verhalten von I vorgezeichneter Zerfall in Kohlenoxyd und das Endprodukt IV vorauszusehen.

IV reagiert mit Maleinsäureanhydrid bereits bei Zimmertemperatur (Fp des Adduktes 151°C). Auch mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester setzt es sich leicht um, wobei man V erhält (Fp 72–73°C, Ausb. 90%). Das bei der thermischen Spaltung von V bei 160°C nach Alder-Rickert gebildete Cyclopentadienon-äthylenketal erwies sich als wesentlich reaktionsfähiger als vermutet und konnte ähnlich dem Cyclopentadienon nur in Form seines Dimeren (VI, Fp 92°C, Ausb. 72%) gefäßt werden [5]; wie aus der Hydrolyse zu I hervorgeht, besitzt es ebenfalls endo-Konfiguration.

Bei der Pyrolyse von V in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid (50% Überschuß) gelang es, das Cyclopentadienon-



äthylenketal als Maleinsäureanhydrid-Addukt (VII) abzufangen (Fp 148–149°C, Ausb. 73%).

Eingegangen am 21. Mai 1962 [Z. 286]

[1] C. H. DePuy u. C. E. Lyons, J. Amer. chem. Soc. 82, 631 (1960); K. Hafner u. K. Goliasch, Chem. Ber. 94, 2909 (1961).

[2] Der Konfigurationsbeweis von I gelang durch katalytische Hydrierung zum 1,8-Diketo-tetrahydro-dicyclopentadien und dessen Wolff-Kishner-Reduktion zum endo-Tetrahydro-dicyclopentadien.

[3] K. Alder u. F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 (1954); E. Vogel, Angew. Chem. 73, 548 (1961).

[4] Tetrahedron 5, 70 (1959).

[5] Dimeres Cyclopentadienon-äthylenketal wurde inzwischen auch von C. H. DePuy, B. W. Ponder u. J. D. Fitzpatrick, Angew. Chem. 74, 489 (1962), gewonnen. Nach Übereinkunft mit Prof. DePuy werden beide Synthesen gleichzeitig veröffentlicht.

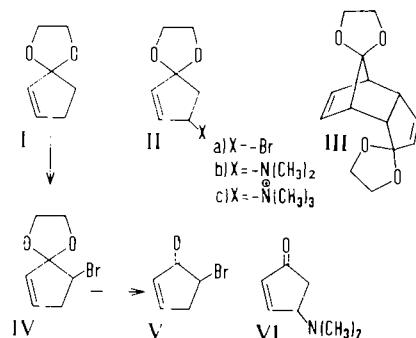
Cyclopentadienon-äthylenketal

Von Prof. Dr. C. H. DePuy, Dr. B. W. Ponder und J. D. Fitzpatrick

Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa (USA)

Cyclopentadienon [1] läßt sich offenbar nicht in monomerer Form fassen. Es bestand aber Grund zu der Annahme, daß Cyclopentadienon-äthylenketal als Monomeres erhalten werden können.

Zu dessen Synthese wurde Cyclopentenon-äthylenketal (I) [2] zunächst mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Je nach den Reaktionsbedingungen entstanden verschiedene Produkte. In Gegenwart eines Radikalbildners



(Azobisisobuttersäuretrifluorid) erhielt man das erwartete 4-Brom-cyclopentenonketal (IIa). Dieses Allylhalogenid liefert mit Dimethylamin (IIb) (Ausb. bezogen auf I 64%). – Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Inhibitors (Di-tert.-butyl-p-kresol) und von HBr bildete I dagegen, wahrscheinlich nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus [3], 5-Brom-cyclopentenonketal (IV). Letzteres Bromid reagiert nicht mit Dimethylamin und hydrolysiert leicht zum 5-Bromcyclopentenon (V).

Hofmann-Eliminierung von IIc gibt unter den verschiedensten Bedingungen stets das Dimere III des Cyclopentadienon-äthylenketals (Fp 92°C). Das Dimere ist außerordentlich stabil und konnte nicht in das monomere Ketal gespalten werden. Offensichtlich ruft der induktive Effekt der Sauerstoffatome einen Elektronenmangel im Cyclopentadienring her vor [4].

Hydrolyse des 4-substituierten Aminoketals IIb führt zu 4-Dimethylamino-cyclopentenon (VI).

Eingegangen am 21. Mai 1962 [Z. 287]

[1] C. H. DePuy u. C. E. Lyons, J. Amer. chem. Soc. 82, 631 (1960); K. Hafner u. K. Goliasch, Chem. Ber. 94, 2909 (1961); C. H. DePuy, M. Isaks u. K. L. Eilers, Chem. and Ind. 1961, 429.

[2] H. W. Wanzlick et al., Chem. Ber. 88, 69 (1955).

[3] A. Marquet et al., C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 248, 984 (1959).

[4] C. H. DePuy u. E. F. Zaweski, J. Amer. chem. Soc. 81, 4920 (1959).