

man eine Probe in einem weiteren Chromatogramm auf radioaktive Einheitlichkeit und reinigt gegebenenfalls durch Sublimieren oder Umkristallisieren.

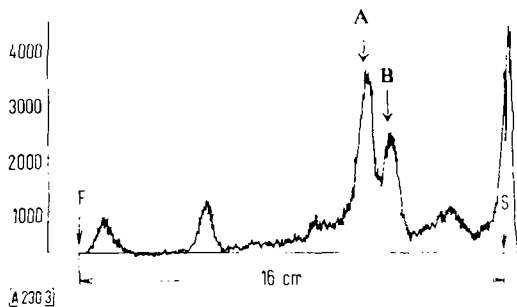


Abb. 3. Chromatographie von rohem Δ^1 -Androsten-17 β -ol-3-on- 3 H auf Silicagel G „Merck“. Schichtdicke: 0,9 mm. Laufmittel: Cyclohexan/Essigester (90/60 v/v).

Beim Abschaben der Silicagel-Zonen mit den Verbindungen A und B traten, wie Testchromatogramme zeigten, keine Überlappungen (Gemische A, B) auf. Daß die Radioaktivität zwischen A und B nicht auf Null abfällt, ist zum Teil eine Folge der Zählrohrgeometrie.

S = Start F = Front
A = Androsten-17 β -ol-3-on- 3 H
B = Δ^1 -Androsten-17 β -ol-3-on- 3 H
Ordinate: Impulse/min

Man kann die Aktivitätsverteilung auch autoradiographisch bestimmen. Dabei mischt man zur Tritium-Bestimmung Szintillatoren (z. B. 1,4-Diphenylbenzol und 1,4-Di-(5-phenyloxazol-2-yl)-benzol) unter das Fließmittel. Auch nachträgliches Besprühen des Chromatogramms mit einer Szintillator-Lösung ist möglich [10]. Die Schwärzung der aufgelegten Filmplatte wird photometrisch ausgewertet. Diese Registrierungsmethode nimmt jedoch erhebliche Zeit in Anspruch.

Experimentelles

Als Zählgerät verwendeten wir das handelsübliche Gerät der Fa. Frieske und Höpfner, FH 49, mit Kathodenfolger, FH 484; an diesen war das Gasstromzählrohr angeschlossen. Die Zählrohrspannung betrug 2100 Volt, als Zählgas diente Methan. Der Strömungsgeschwindigkeit lag bei einer Blase pro Sekunde; der Nullwert erreichte bei dieser Einstellung nicht mehr als 30 Imp./min. Zum Messen der Aktivitätsverteilung wurde die Dünnschichtplatte auf einen kleinen, auf Schienen laufenden Wagen gelegt. Mit Wasserwaage und Stellschrauben wird der Wagen mit Platte waagrecht justiert. Der Wagen wurde mit einem um die Transportwalze des Papierchromatographen FH 552 (Fa. Frieske und Höpfner) gewickelten Faden gezogen und die Aktivität auf einem synchron laufenden Linienschreiber registriert. Die Entfernung Schichtoberfläche-Zählrohrblende war nicht größer als 1 mm. Auch eine schrittweise Messung nach Impulsvorwahl mit einem Zeitdrucker ist möglich.

[10] P. Schmieleck, persönliche Mitteilung.

[11] J. Rydberg, Acta chem. scand. 12, 399 (1958).

Zum Herstellen gleichmäßig bestrichener Glasplatten benutzen wir das in Abb. 4 gezeigte Streichgerät. Durch Auflegen von Aluminiumfolien auf die Vinidur-Unterlage rechts und links der Glasplatte, kann die Schichtdicke variiert werden. Zum Bestreichen setzt man den Schieber vor die Glasplatte, gießt den Brei auf und zieht den Schieber langsam und gleichmäßig über die Glasplatte hinweg. Die Platten werden eine Stunde bei 120°C getrocknet und anschließend in einem Kasten über Calciumchlorid aufbewahrt.

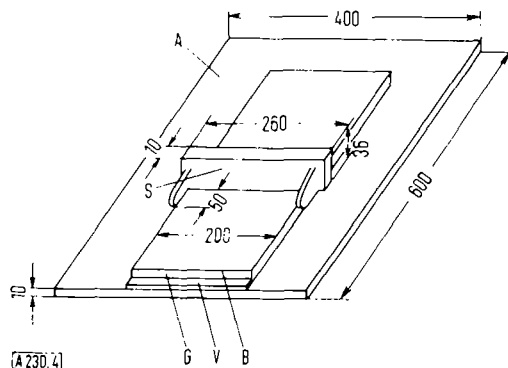


Abb. 4. Streichgerät zur Beschichtung von Glasplatten für Dünnschicht-Chromatogramme. Auflageplatte (A) und das Streichgerät (S) bestehen aus Vinidur. Die Zahlen geben die Abmessungen in mm an. Erläuterungen siehe Text.

B = Schichtmaterial. G = Glasplatte, 4 mm dick.
V = Vinidurleiste, die das Wegrutschen der Glasplatte verhindert.

Die aufzutragenden Substanzen wurden in soviel Methanol oder Benzol gelöst, daß ein ca. 3 mm breiter Streifen über die ganze Plattenbreite aufgetragen werden konnte. Um die Schicht nicht zu beschädigen, trugen wir die Lösung mit einer Kapillare punktförmig in Abständen von 3 mm auf. Die Kapillar-Öffnung soll mindestens 0,6 bis 0,8 mm weit sein, damit sie beim leichten Aufsetzen nicht verstopft. Die aufgetragene Substanzmenge betrug 10 bis 40 mg.

Nach der Entwicklung wurden die Chromatogramme bei 60°C getrocknet (in einigen Fällen im Vakuum-Trockenschrank) und wie beschrieben gemessen. Die radioaktiven Zonen wurden an Hand der vom Linienschreiber festgehaltenen Aktivitätsverteilung angezeichnet und abgeschabt. Man kann auch die nicht radioaktiven Zonen abschaben und durch Auftropfen eines Lösungsmittels die Substanz aus den stehengebliebenen Streifen eluieren. Es ist manchmal zweckmäßig, den rechten und den linken Plattenrand zu vermessen, um zu prüfen, ob die Streifen gleichmäßig gelaufen sind.

Zum Eluieren von Steroiden benutzten wir Essigester, der mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Einengen des Lösungsmittels im Vakuum erhielten wir manchmal etwas mehr Rohmaterial als eingesetzt worden war (Gips?). Möglicherweise läßt sich dies durch Vorbehandeln des Schichtmaterials mit dem vorgesehenen Elutionsmittel vermeiden.

Für interessierte und fleißige Mitarbeit danken wir Fräulein D. Muchow und Fräulein I. Fischer.

Eingegangen am 30. April 1962 [A 230]

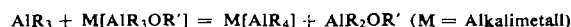
ZUSCHRIFTEN

Erdalkali-di-aluminium-octaäthyle

Von Dr. H. Lehmkuhl und Dipl.-Chem. W. Eisenbach

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Im Rahmen einer Arbeit über komplexe Organoaluminium-Verbindungen [1] wurde gefunden, daß Aluminiumtrialkyle als stärkere Lewis-Säuren Alkoxy-aluminium-dialkyle aus deren Komplexverbindungen mit Alkali-alkylen verdrängen [2]:



Der OR' enthaltende Komplex ist seinerseits aus MOR' und AlR_3 zu erhalten. Daher ist die Reaktion zwischen alkohol-freiem Alkali-alkoholat und 2 Molen Aluminiumtrialkyl ein neuer, einfacher Weg zur Herstellung von Alkali-aluminium-tetraalkylen etwa gemäß

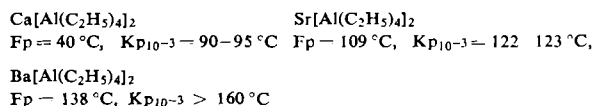


Das nebenher entstehende Alkoxy-aluminium-dialkyl kann leicht entweder infolge spontaner Bildung zweier Schichten

oder durch Destillation im Vakuum von der Komplexverbindung abgetrennt werden. Das Verfahren ist besonders zur Herstellung von reinem Kalium- und Lithium-aluminium-tetraäthyl geeignet.

Die Reaktion ist auf die Alkoholate von Calcium, Strontium und Barium übertragbar. Sie liefert dann die Erdalkali-dialuminium-octaäthyle. Mit Magnesiumalkoholat dagegen ist der Reaktionsverlauf anders.

Die Eigenschaften der neuen Stoffe sind recht bemerkenswert. Die Verbindungen des Calciums und Strontiums lassen sich im Hochvakuum glatt destillieren, auch die Barium-Verbindung ist flüchtig, wenn auch unter teilweiser Zersetzung:



Eine merkliche elektrische Leitfähigkeit von der Größenordnung (bei 130°C) $0,1 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (d. h. $\sim 1/5$ von der des $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: $0,55 \cdot 10^{-1}$, bzw. $1/13$ von der des $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: $1,3 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) besitzt nur das $\text{Ba}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$, die Calcium- ($K < 10^{-6}$) und Strontium- ($K \sim 10^{-4}$)-Verbindungen sind weitgehend homöopolar. Homöopolarer Charakter verbunden mit Flüchtigkeit ist auch beim $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ [3,4] sowie beim $\text{CH}_3\text{Mg}[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]$ [5] festgestellt worden. Es ist überraschend, daß sich die komplexen Organo-aluminium-Verbindungen der wesentlich elektropositiveren höheren Erdalkalimetalle in ihren Eigenschaften nicht den komplexen der Alkalimetalle in den gleichen Perioden, sondern denen der Anfangsglieder der 1. und 2. Gruppe anschließen. (Über komplexe Organo-beryllium-aluminium-Verbindungen weiß man noch nichts Genaues. Sie scheinen, wenn überhaupt existent, sehr wenig fest zu sein.)

Von den neuen Stoffen ist die Calcium-Verbindung extrem selbstentzündlich.

Eingegangen am 27. Juni 1960. Auf besonderen Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht. [Z 352]

[1] K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl u. K. Reinert, Liebigs Ann. Chem. 629, 53 (1960).

[2] K. Ziegler u. H. Lehmkuhl, Belg. Pat. 575 641, Dt. Prior. 13. II. 1958.

[3] E. B. Baker u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 75, 5193 (1953).

[4] Vgl. Zitat [5] Anm. 6a).

[5] K. Ziegler u. E. Holzkamp, Liebigs Ann. Chem. 605, 93 (1957).

Ein einfaches Herstellungsverfahren für Cellulose-Anionenaustauscher und Anionenaustauscherpapiere

Von Dr. K. Randerath

Institut für organische Chemie der TH Darmstadt

Wie wir fanden, lassen sich durch Imprägnierung von Cellulosepulver oder Chromatographiepapier mit Polyäthylenimin [1] Anionenaustauscher mit hervorragender Trennwirkung herstellen. Sie sind den bisher üblichen basisch substituierten Cellulosen eindeutig überlegen. Dies dürfte hauptsächlich darauf zurückzuführen sein, daß sich durch Imprägnierung der Cellulose ein wesentlich höherer Stickstoffgehalt (Kapazität) erreichen läßt als durch Substitution.

Beispiel: Ein Streifen Whatman Nr. 1-Papier wird 1 bis 2 sec in eine 1- bis 5-proz., mit Salzsäure neutralisierte Polyäthylenimin-Lösung getaucht, luftgetrocknet, mit dest. Wasser ausgewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Das erhaltene Anionenaustauscherpapier ist z. B. zur Trennung von Nucleotiden und anderen Phosphorsäureestern ausgezeichnet geeignet. AMP, ADP und ATP lassen sich auf Polyäthylenimin-Papier mit 0,8 m Kochsalz-Lösung in 12 min trennen (nicht

vorbehandeltes Papier: 15 bis 20 Stunden (Verteilungs-Chromatographie)). Auf den handelsüblichen Cellulose-Ionenaustauscherpapieren (substituierte Cellulosen) kann man die Verbindungen mit neutralen Elektrolyt-Lösungen überhaupt nicht trennen.

Basisch imprägnierte Cellulosen eignen sich auch für die Säulen- und die Dünnschicht-Chromatographie. Die dünn-schichtchromatographischen Trennungen sind besonders scharf. Ein Gemisch von AMP, ADP und ATP läßt sich auf Polyäthylenimin-Celluloseschichten mit 0,8 m Kochsalz-Lösung in 3 bis 4 min vollständig zerlegen.

Die schonenden Bedingungen der Chromatographie erscheinen uns besonders bemerkenswert.

Eingegangen am 30. August 1962 [Z 336]

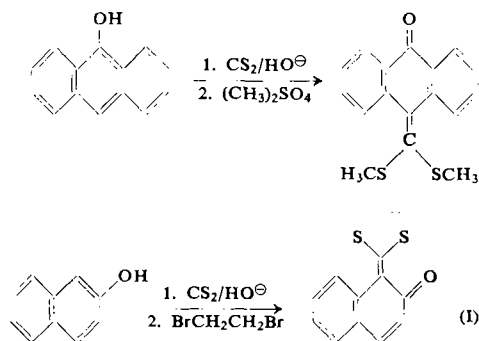
[1] Hersteller: BASF, Ludwigshafen/Rh.

Neue Keten-mercaptale und Dithiocarboxoniumsalze: ω,ω -Bis-(alkylmercaptop)-chinonmethide

Von Doz. Dr. R. Gompfer und Dipl.-Chem. Richard Schmidt

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

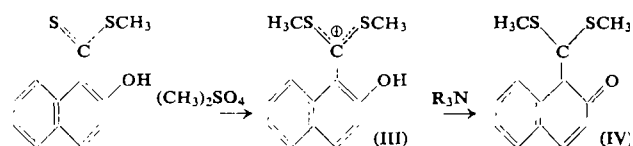
Alkalimetallsalze CH-acider Verbindungen lassen sich mit CS_2 zu Dialkalisalzen von Dithiocarbonsäuren umsetzen; deren Alkylierung liefert dann Ketenmercaptale [1]. Wir haben das Verfahren auf Phenole übertragen und ω,ω -Bis-(alkylmercaptop)-chinonmethide erhalten.



Als Lösungsmittel dienen u. a. Dimethylsulfoxyd und N,N-Dimethylformamid, als Basen u. a. konz. NaOH und KOH. — Die Reaktion von Phenolaten mit CS_2 ist schon beschrieben worden [2] (Herstellung von Phenoldithiocarbonsäureestern und -amiden [3]).

Die Art des Alkylierungsmittels (Dimethylsulfat, Bromessigester, Äthylenbromid, Dichloressigester, Diphenyldichlormethan usw.) hängt vom Phenol ab. Mit Dimethylsulfat entsteht z. B. aus β -Naphthol lediglich der 2-Methoxy-naphthalin-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (II).

Zum 1,2-Naphthochinon-1-[bis-(methylmercaptop)-methyl] (IV) gelangt man entspr. den Formeln.



Das tiefrote III, das den Carboxoniumsalzen [4] als Dithiocarboxoniumsalz an die Seite zu stellen ist, entsteht in 78 % Ausbeute durch Erhitzen des 2-Hydroxy-naphthalin-dithiocarbonsäure-(1)-methylesters mit Dimethylsulfat. Das mit Triäthylamin in Acetonitril gebildete IV ist viel reaktionsfähiger als I (Umsetzungen mit Wasser, Alkohol, Hydrazin usw.). — Neben Phenol-dithiocarbonsäureestern können auch Phenoläther-dithiocarbonsäureester, wie II, in Dithiocarboxoniumsalze umgewandelt werden.