

und 1651 (sek. Amid), 3265 (sek. Amin), 3305 (sek. Amid), 3395 und 3450 cm^{-1} (Hydroxyl). Daraus folgt, daß (1) durch äthanolische Salzsäure nicht zum Diamin verseift wird, sondern daß der Acetyl-Rest von der sekundären zur primären Amino-Gruppe unter Bildung von (3) wandert. Dies wird durch das Molekül-Massenspektrum des freienamins (3) bestätigt.

Die Reaktion dürfte über einen siebengliedrigen cyclischen Übergangszustand (2) verlaufen. Sie wird sicherlich durch besondere sterische Verhältnisse im Bereich der beiden N-Atome ermöglicht, die zur räumlichen Nahestellung der beteiligten Reaktionszentren führen. Wie weit unterschiedliche Basizität oder Nucleophilität der beiden N-Atome von Einfluß sind, kann vorerst nicht entschieden werden. Bei Messungen der scheinbaren Aciditätskonstanten [5] von (1) und (3) wurde $\text{pK}_{\text{MCS}}^* = 9,22$ bzw. 9,06, d. h. ein relativ geringer Basizitätsunterschied, ermittelt. Versuche, mit Alkali oder durch thermische Behandlung die umgekehrte Acylwanderung (3) \rightarrow (1) zu erreichen, hatten keinen Erfolg.

Eingegangen am 16. November 1964 [Z 862]

[1] *Solanum*-Alkaloide, 57. Mitteilung. — 56. Mitteilung: G. Adam u. K. Schreiber, Z. Chem., im Druck.

[2] C. J. M. Stirling, J. chem. Soc. (London) 1958, 4351.

[3] G. Cignarella, E. Testa u. C. R. Pasqualucci, Tetrahedron 19, 143 (1963).

[4] G. Adam u. K. Schreiber, Z. Chem., im Druck. Die Verbindung hat $\text{Fp} = 231$ bis 233°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23,3^\circ$ (CHCl_3) und $R_F = 0,17$ bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (Merck). Entwicklung mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 8:2$ (im Vol.-Verhältnis 1:1 mit 25-proz. Ammoniak geschüttelt); zur Sichtbarmachung dient Jodreagens.

[5] Für die Messungen danken wir Dr. W. Simon, Zürich.

Gaschromatographische Trennung und Bestimmung der aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1 bis 5 C-Atomen

Von Dr. H. J. Langner [1]

Institut für Lebensmittelhygiene der Freien Universität Berlin

Die quantitative Trennung und Bestimmung von Ameisensäure und Essigsäure neben aliphatischen Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen bereiten erhebliche Schwierigkeiten. Uns gelangen jetzt die gaschromatographische Trennung und Bestimmung dieser Säuren in Form ihrer Amylester. Man wägt die freien Säuren (≈ 100 mg) in einem 10-ml-Meßkolben mit Normalschliff ein, gibt 3 ml Diäthyläther, 0,1 ml Bortrifluorid und die den freien Säuren entsprechende äquimolare Menge 1-Pentanol zu, schließt den Meßkolben an einen 50 cm langen Dimroth-Kühler an und erhitzt im Luftbad, bis die ersten weißen Bortrifluorid-Dämpfe auftreten. Die Lösung der quantitativ gebildeten Amylester [2] wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit Äther zur Marke aufgefüllt und dann mit wasserfreiem Na_2SO_4 und NaHCO_3 versetzt. Die Lösung dient direkt zur chromatographischen Analyse.

Wir arbeiteten mit dem Fraktometer F 6/4 HF der Firma Perkin-Elmer und einer 50-m-Kapillarbandsäule, die mit Apiezonfett-L belegt war. Die Temperatur betrug 100°C bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml Helium/min. Aufgegebene Probenmenge: 1 μl bei einem Teilungsverhältnis von 1:100.

Wegen der bei biochemischen Untersuchungen zu erwartenden sehr geringen Substanzmengen wurde der Flammenionisationsdetektor benutzt. Detektorempfindlichkeit: X:4 und R:1. Temperatur des Einspritzblockes, der Detektorleitung und des Vergleichsgasaustrittes: 300°C .

Registriergerät: Elektronenkompensograph der Firma Siemens, mit einem Schreibervorschub von 1 cm/min. Es lassen sich bei Ausnutzung der vollen Apparateempfindlichkeit noch Säuremengen von 0,1 ng (10^{-10} g) nachweisen. Durch Kon-

zentrieren der ätherischen Esterlösung (die Ester siedeten bei 110°C und höher) und Verkleinern des Teilungsverhältnisses vor der Kapillarsäule von 1:100 auf 1:10, oder noch kleiner, sind noch Mengen von 10^{-12} g und darunter zu erfassen. Abbildung 1 zeigt ein Gaschromatogramm.

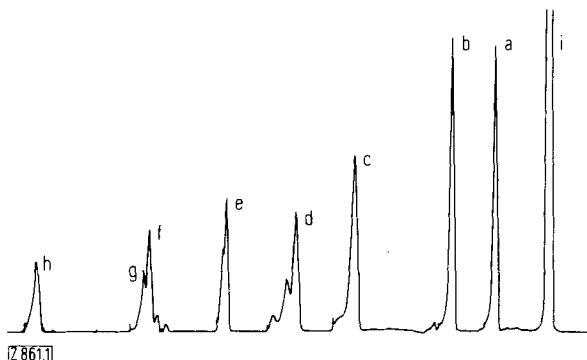


Abb. 1. Gaschromatogramm der Amylester von: a = Ameisensäure, b = Essigsäure, c = Propionsäure, d = iso-Buttersäure, e = n-Buttersäure, f = iso-Valeriansäure, g = 2.2.2-Trimethyl-essigsäure und h = n-Valeriansäure. i = Diäthyläther (Lösungsmittel).

Bei sechs Essigsäureanalysen mit Einwaagen von 100,5 bis 207,9 mg trat ein mittlerer Fehler von $\pm 2,5\%$ auf; bei zehnmaligem Einspritzen von 207,0 mg Essigsäure wurden $207,16 \pm 0,1\%$ wiedergefunden.

Eingegangen am 9. November 1964 [Z 861]

[1] Herrn E. Malek, Berlin, sei für die Ausführung der Analysen gedankt.

[2] Bei der Analyse biologischen Materials wird mit überschüssigem Amylalkohol verestert. Amylalkohol tritt als unsymmetrische Bande zwischen Essig- und Propionsäure auf und stört nicht.

Tetrabenzyl-butatrien (1.6-Diphenyl-2.5-dibenzylhexa-2.3.4-trien [1]

Von Doz. Dr. G. Köbrich und W. Drischel [1a]

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Benzylkumulene sind wegen ihrer Polymerisationsneigung und Empfindlichkeit gegenüber Alkalien und Säuren durch keine bisher bekannte Kumulensynthese [2] zugänglich. Wir erhielten (4) auf folgendem Wege: Chlormethylenierung [3] von Dibenzylketon liefert in 55-proz. Ausbeute das isomerenfreie Chlorolefin (1) ($\text{Kp} = 135\text{--}137^\circ\text{C}/0,2$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5722$). Bei dessen Metallierung mit n-Butyl-lithium bei -110°C [4] entsteht trotz acider Benzyl/Allyl-Wasserstoffe im Molekül nahezu ausschließlich die Vinylolithium-Verbindung (2), wie die in 92-proz. Ausbeute isolierte Säure (3) ($\text{Fp} = 111^\circ\text{C}$) zeigt, deren Struktur wir unter anderem durch das Kernresonanzspektrum sicherten. Erwärmen von (2) in Gegenwart einer äquimolekularen Menge Silberchlorid auf Zimmertemperatur liefert reines (4) [Ausb.: 69%, bez. auf (1)]. Die Verbindung ($\text{Fp} = 121\text{--}122^\circ\text{C}$) ist in fester Form

