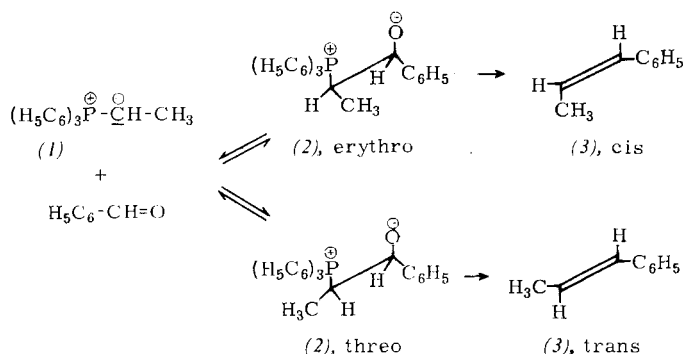
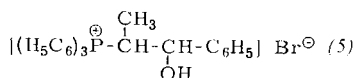


nach 30-stündigem Schütteln in benzolischer Suspension bei 20 °C noch etwa 50 % (2) mit der neuen Zusammensetzung threo:erythro = 95:5 vor; ein Gemisch von (2) mit threo:erythro = 10:90 hatte nach der gleichen Zeit erst die Zusammensetzung 75:25 erreicht.



Die Diastereomerenverhältnisse wurden ermittelt, indem man (2) mit HBr/Äther behandelte, ein Gemisch aus erythro- und threo-Hydroxy-phosphoniumsalz (5) isolierte und mit Kalium-tert.-butanolat [5] in cis- bzw. trans-β-Methylstyrol (3) überführte. (5) ließ sich in Dichlormethan



in erythro- und threo-reichen Anteilen fraktioniert kristallisieren, z. B. mit 94 % erythro-Komponente (Fp = 185–187 °C) oder mit 90 % threo-Komponente (erstarrtes Öl). Aus solchen definierten Diastereomeren-Gemischen von (5) wurden mit Phenyllithium die entsprechenden Betaine (2) gewonnen.

Eingegangen am 24. Mai 1965 [Z 5]

[1] L. D. Bergelson, V. A. Vaver, L. I. Barsukov u. M. M. Shemyakin, Tetrahedron Letters 1964, 2669.

[2] G. Wittig, H. D. Weigmann u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 676 (1961).

[3] Der Übersichtlichkeit halber werden (1) und (2) ohne das komplex gebundene Lithiumhalogenid formuliert; vgl. aber [5].

[4] Mit einem Betain, das sich aus einem stabilen Ylid herleitet, haben A. J. Speziale und D. E. Bissing, J. Amer. chem. Soc. 85, 3878 (1963), analoge Konkurrenzversuche mit m-Chlorbenzaldehyd durchgeführt.

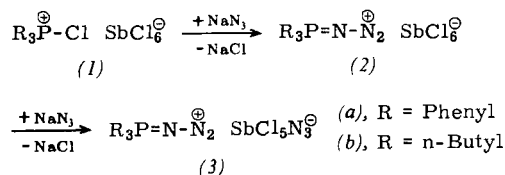
[5] M. Schlosser u. K. F. Christmann, Angew. Chem. 76, 683 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 636 (1964).

Phosphinimin-N-diazoniumsalze

Von Dr. K. Bott

Institut für Organische Chemie
der Universität München [*]

Rührt man eine Lösung von Triphenylchlorphosphonium- oder Tri-n-butylchlorphosphonium-hexachloroantimonat (1) in Nitrobenzol mit der äquimolaren Menge wasserfreiem Natriumazid bei Raumtemperatur, so lassen sich nach dem Abtrennen des ausgefallenen Natriumchlorids die Phosphinimin-N-diazonium-hexachloroantimonate (2a) [Ausbeute: 83 %; Fp = 166–169 °C] und (2b) [Ausbeute: 78 %; Fp = 155–159 °C] durch Zusatz von Äther oder Tetrachlorkohlenstoff in reiner Form abscheiden.



Beide Verbindungen kristallisieren in nahezu farblosen, gegen Luftfeuchtigkeit beständigen Nadeln und zeigen im IR-Spektrum bei 2170 cm⁻¹ ein scharfes Absorptionsmaximum, wie man es für die N–N-Schwingung der Diazoniumgruppierung erwartet.

Die Umsetzung von (1a) mit 2 Mol Natriumazid führt zum gelben Triphenylphosphinimin-N-diazonium-azidopentachloroantimonat (3a) [Fp = 90–94 °C, Ausbeute: 85 %].

Die Farbe von (3a) und das Auftreten einer zweiten längerwelligeren IR-Bande bei 2080 cm⁻¹ stehen mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang.

Im Tripiperidinöchlorphosphonium-hexachloroantimonat [Fp = 183–186 °C] ist die Reaktionsfähigkeit des zentralen Phosphoratoms so stark herabgesetzt, daß unter den angegebenen Bedingungen ein Ersatz des Halogens durch die Azidogruppe nur am Hexachloroantimonat-Anion stattfindet.

Eingegangen am 16. Juni 1965 [Z 6]

[*] Neue Anschrift: Chemische Werke Hüls AG., Gruppe Forschung, 4370 Marl.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Moderne analytische Methoden in der Lebensmittelchemie und der biologischen Chemie

Die GDCh-Fachgruppen „Analytische Chemie“ und „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“ sowie die Gesellschaft für Physiologische Chemie und die Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie veranstalteten vom 17. bis 19. März 1965 eine Vortragsstagung in Heidelberg.

Aus den Vorträgen:

Quantitative dünn-schichtchromatographische Bestimmung von β-Aminoisobuttersäure

H. W. Goedde, H. Brunschede und R. Hoffbauer, Freiburg/Br.

β-Aminoisobuttersäure läßt sich nach quantitativer Umsetzung mit 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol mit Äther extrahieren. Zur Routinechromatographie wird auf Kieselgel G einmal aufsteigend in Chloroform [1]/Pyridin/Eisessig (50:50:1; v/v/v)

entwickelt und die optische Dichte der mit 10-proz. Essigsäure (v/v) eluierten Dinitrophenyl-β-aminoisobuttersäure (DNP-β-AIB) bei 366 mμ gemessen. (Fehlerbreite ± 5 %). Die Eichkurve verläuft im Bereich von 10–700 mμ/Mol geradlinig. Man erhält nach Rechromatographie 80 % der in Äther extrahierten DNP-β-AIB. Zum empfindlicheren Nachweis dieser Aminosäure im Plasma und in Organhomogenaten ist nach Enteiweißung des Analysenmaterials (am besten durch Ultrafiltration) eine mehrfache Chromatographie notwendig. Nach Entwicklung in Pyridin/Chloroform [1]/n-Heptan/Eisessig (50:25:25:1; v/v/v) und dreistündigem Zwischentrocknen im Exsiccator erfolgt die weitere Trennung in einer Kammer mit sehr kleinem Volumen (BN-Kammer, Fa. Desaga) aufsteigend in Chloroform [1]/Eisessig (100:1; v/v). Dabei wird zur besseren Trennung und zur Verkürzung der

[1] Das Chloroform enthält 1 % absoluten Alkohol.

Laufzeit das Kieselgel vom Start bis etwa 1 cm unterhalb der β -AIB-Bande abgekratzt [2]. Falls die Trennung noch nicht vollständig ist, kann ein dritter Lauf im gleichen Fließmittel nach kurzem Trocknen angeschlossen werden (Ausbeute 80 bis 90%). Es können dabei 4–300 μMol β -Aminoisobuttersäure erfaßt werden (Verunreinigungen $< 1,5\%$). Absorptionsspektren zeigen, daß der pH-Wert keinen Einfluß auf Lage und Höhe des Maximums bei 360 μm hat ($\epsilon_{366} = 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$). Dinitrophenylderivate von β -Aminosäuren scheinen im Gegensatz zu den Derivaten von α -Aminosäuren nicht lichtempfindlich zu sein.

Nachweis und Bestimmung von Aminen im 10^{-10} Mol-Maßstab. Trennung von 1-Dimethylamino-naphthalin-5-sulfonsäureamiden auf Dünnschichtchromatogrammen

N. Seiler, Frankfurt-Niederrad

Die quantitative Umsetzung von primären und sekundären Aminen und von Phenolen mit 1-Dimethylamino-naphthalin-5-sulfonsäurechlorid (DANS-Cl) ermöglicht den Nachweis und die Bestimmung dieser Verbindungen im 10^{-10} Mol-Bereich infolge der intensiven Fluoreszenz der Amide bzw. Phenolester dieser Säure. Zur Trennung von 25 biologisch bedeutsamen Aminen eignet sich die zweidimensionale Dünnschichtchromatographie. Man entwickelt die mit Kieselgel G beschichteten Platten in der ersten Laufrichtung mit Äthylacetat/Cyclohexan (75:50; v/v) und nach Reaktivierung der Platten durch Erhitzen auf 100°C in der zweiten Richtung wahlweise mit Benzol/Methanol/Cyclohexan (85:5:10; v/v) oder mit Benzol/Triäthylamin (100:20; v/v). Die Chromatogramme sind gut reproduzierbar, so daß die Amide auf Grund ihrer Lage und z.T. auch auf Grund ihrer Fluoreszenzfarbe identifiziert werden können. DANS-Aminosäuren verbleiben am Startpunkt oder in dessen Nähe, so daß sie die Amin-Chromatographie nicht stören. Zersetzung und Autoxydation finden während dieser Behandlung nur in sehr geringem Ausmaß statt. Zur quantitativen Bestimmung der DANS-Amide auf Dünnschichtplatten wird das Auskratzen der Flecke mit einem Mikrosauger und die Extraktion des Kieselgels mit Methanol, dem 5% konz. Ammoniak zugefügt wurde, empfohlen. Man bestimmt nach Anregung mit der 365 μm -Hg-Linie die Fluoreszenzintensität im Extrakt bei 520 μm im Falle von DANS-Amiden, bei 530 μm im Falle von Phenol- und Catechinamin-Derivaten. Die Reproduzierbarkeit beträgt 3–5% bei Konzentrationen um $2 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/cm}^3$.

Anwendung der Anionenaustauscher-Chromatographie zur Bestimmung geringer Phosphatgehalte

J. Wernet, J. Ebert und R. Adrian, Knapsack bei Köln

Die übliche Methode der papierchromatographischen Trennung und Bestimmung von kondensierten Phosphaten erfordert zweckmäßig Konzentrationen von 1000 bis 5000 mg je Phosphat in 1 Liter Lösung. Bei Proben aus dem Bereich der Wasserchemie, der Lebensmittelchemie oder der biologischen Chemie liegen die gesuchten Phosphatgehalte meist wesentlich niedriger. Eine Konzentrierung durch Eindampfen würde u. a. die Zustandsform der Phosphate infolge Hydrolyse verändern. Zur Bestimmung der Phosphate in diesen Bereichen eignet sich die Anionenaustauscher-Chromatographie. Sie ermöglicht es, ionogen gelöste Phosphate abzutrennen und Hinweise auf die Verteilung von nicht ionogen gelösten anorganischen und organischen Phosphaten zu erhalten. Bis in den Konzentrationsbereich von weniger als 1 mg Gesamt- P_2O_5 im Liter können ionogen gelöste kondensierte Phosphate getrennt und bestimmt werden. In phosphatbehandeltem Trinkwasser, in Flußwasser und in Abwasser konnten bis

zu sieben Zustandsformen von Phosphaten nebeneinander bestimmt werden:

Unter den Arbeitsbedingungen ungelöste Phosphate – nicht ionogen gelöste hochkondensierte anorganische Phosphate und organische Phosphate – ionogen gelöste Verbindungen, getrennt in Mono-, Di-, Tri-, Summe $>$ Tri- und Metaphosphate – und hochkondensierte Phosphate. [VB 923]

Die Stereochemie der Sulfoxyde

K. Mislow, Princeton, N.J. (USA)

GDCh-Ortsverband Marburg, am 15. Mai 1965

Drei Hauptprobleme in der Stereochemie der Sulfoxyde sind: a) die absoluten und relativen Konfigurationen optisch aktiver Sulfoxyde, b) Beziehungen zwischen Struktur und optischer Drehung, und c) die Inversion der Sulfoxyd-Pyramide.

Die absolute Konfiguration des p-Jodbenzolsulfinsäurementylesters (1) wurde röntgenanalytisch ermittelt [1]. Daraus ließ sich die absolute Konfiguration auch des p-Toluolsulfinsäurementylesters (2) ableiten, der in einer asymmetrischen Synthese aus (–)-Menthol und überschüssigem Sulfinsäurechlorid dargestellt wurde. Die unter Inversion verlaufende Umsetzung von (2) mit verschiedenen Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden ergab optisch aktive Alkyl- und Aryl-p-tolylsulfoxyde bekannter absoluter Konfiguration. Aus (–)-Menthol und 1-Butansulfinsäurechlorid durch asymmetrische Synthese hergestellter 1-Butansulfinsäurementylester ergab bei der Reaktion mit Methylmagnesiumbromid optisch aktives n-Butyl-methylsulfoxyd bekannter absoluter Konfiguration. Diese Verbindung ist das erste optisch aktive Dialkylsulfoxyd, das keine weiteren funktionellen Gruppen enthält.

Die Rotationsdispersionskurven der genannten Sulfoxyde lassen sich deuten, wenn man die $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}$ -Gruppe als unsymmetrischen Chromophor betrachtet, dessen Chiralität oberhalb 200 μm das Vorzeichen des Cotton-Effektes bestimmt.

Optisch aktive Sulfoxyde, die aromatische Reste enthalten, lassen sich racemisieren: 1. thermisch durch Erhitzen auf ca. 200°C (je nach Struktur), 2. photochemisch durch Bestrahlung (bei Raumtemperatur) mit Licht einer Wellenlänge $> 285 \mu\text{m}$, und 3. chemisch durch die katalytische Wirkung von HCl in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln. [VB 938]

Wirkung der Thiaminantagonisten Pyriethiamin und Oxythiamin im Rattenhirn

C. J. Gubler, Freiburg

GDCh-Ortsverband Hamburg, am 6. April 1965

Thiamin ist in Form seines Pyrophosphatesters als Coenzym an der Decarboxylierung von Pyruvat und α -Ketoglutarat beteiligt. Lang andauernder Thiaminmangel kann zu Nervenschäden führen.

Die Injektion des Thiaminantagonisten Pyriethiamin ruft in Ratten Polyneuritis mit einer starken Verminderung des Thiamingehaltes im Gehirn hervor. Oxythiamin beeinflusst nach Injektion den Thiamingehalt nicht. Diese Befunde wurden durch in-vitro-Versuche geklärt. Inaktives Thiamin kann im Gehirn zum aktiven Pyrophosphatester phosphoryliert werden [2]. Das aktivierende Enzym Thiaminpyrophosphokinase wurde 12-fach angereichert. Pyriethiamin hemmt dieses Enzym, und zwar 1000mal stärker als Oxythiamin (K_i (Pyriethiamin) = $1,3 \cdot 10^{-7}$; K_i (Oxythiamin) = $1,5 \cdot 10^{-4}$).

[2] H. Brunschede, R. Hoffbauer u. H. W. Goedde, Z. analyt. Chem., im Druck.

[1] Arbeiten mit E. B. Fleischer, University of Chicago.

[2] L. R. Johnson u. C. J. Gubler, Federat. Proc. 24, 481 (1965).