

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-Jodbenzolsulfinsäurementhylesters (1) wurde röntgenanalytisch ermittelt [1]. Daraus ließ sich die absolute Konfiguration auch des p-Toluolsulfinsäurementhylesters (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-Butansulfinsäurementhylester 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).

Thiamin wird also in Anwesenheit von Pyrithiamin nicht phosphoryliert, sondern abgebaut und ausgeschieden.

Oxythiamin wird im Gegensatz zu Pyrithiamin und analog dem Thiamin durch Thiaminphosphokinase phosphoryliert und hemmt dann die Enzyme Transketolase sowie Pyruvat- und α -Ketoglutarat-Dehydrogenase.

Versuche mit den ^{14}C - und ^{35}S -markierten Thiaminantagonisten zeigten, daß Oxythiamin nach Injektion zwar in das Gehirn eindringt, seine Konzentration dort aber nicht ausreicht, um die Phosphorylierung des Thiamins zu verhindern, während Pyrithiamin die Bildung von Thiaminpyrophosphat unterdrückt.

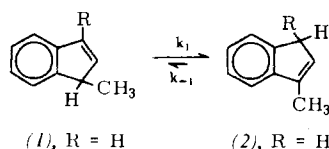
[VB 934]

RUNDSCHAU

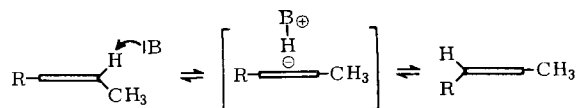
Die Diffusion von Bor in Graphit untersuchte G. Hennig. Bor ist vermutlich das einzige Element, das in Graphit auf Gitterplätzen eingebaut werden kann. Die Beweglichkeit solcher Boratome in Graphiteinkristallen wurde folgendermaßen gemessen. Die Einkristalle wurden angeätzt und dann mit Gold bedampft, das sich bevorzugt an den geätzten Stellen niederschlägt, die elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden können. Die Beweglichkeit der Boratome ist bei Atomverhältnissen $\text{B/C} = 10^{-2}$ bis 10^{-8} ziemlich unabhängig von der Konzentration. Die Diffusionskonstanten lassen sich zwischen 1700 und 2400 °C durch die Ausdrücke $6320 \exp(-157000/\text{RT})$ für Bewegung parallel zu den Schichtebenen und $7,1 \exp(-153000/\text{RT})$ für Bewegung senkrecht zu den Schichtebenen darstellen. / J. chem. Physics 42, 1167 (1965) / -Hz.

[Rd 310]

Einen Ionenpaarmechanismus der Tautomerisierung fanden A. M. Weidler und G. Bergson bei der Untersuchung substituerter Indene. 1-Methylinden (1) ist in Pyridin stabil. Nach Zusatz von Triäthylamin und anderen aliphatischen Aminen isomerisiert es zum 3-Methylinden (2), was sich an der Verstärkung des NMR-Signals der olefinischen Methylgruppe verfolgen läßt. Die Isomerisierung ist praktisch irreversibel ($k_1 \gg k_{-1}$) und pseudomonomolekular; k_1 ist proportional der Konzentration an Amin-Katalysator. Am (+)-1-Methylinden (1) bewirkt der Katalysatorzusatz, daß der Drehwert mit derselben Geschwindigkeit auf Null fällt, die für die Isomerisierung gemessen wurde.



Ist R = tert. Butyl, so wird ein endlicher Grenzwert der Drehung erreicht, dessen Vorzeichen dem des ursprünglichen Drehwertes entgegengesetzt ist. Die polarimetrische Geschwindigkeitskonstante stimmt immer mit derjenigen der Isomerisierung überein, die aus den NMR-Daten abgeleitet wurde. Der vollständigen Stereospezifität und dem fehlenden Deuterium-Einbau (wenn in Gegenwart von D_2O isomerisiert wird) trägt eine Protonverschiebung über ein inneres Ionenpaar Rechnung (ein Synchron-Mechanismus kann ausgeschlossen werden):



In Dimethylsulfoxyd war die Racemisierung von (+)-1-Methylinden (1) rascher als die Isomerisierung. Hier scheint das Ionenpaar zum Teil zum freien Carbanion und BH^+ zu dissoziieren, wobei die Stereospezifität der vorigen Zwischenstufe verloren geht. / Acta chem. scand. 18, 1487 (1964) / -Eb.

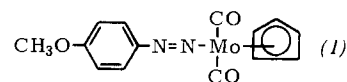
[Rd 237]

Zusammenhänge zwischen Struktur und langwelligem Infrarotspektrum aliphatischer Amide (700–250 cm^{-1}) demonstrieren J. E. Katon, W. R. Fairheller jr. und J. V. Pustinger jr. an 78 Verbindungen dieser Klasse. Alle Amide haben in diesem

Spektralbereich 2 bis 4 μ Bands, und zwar in den Grenzen 700 bis 550, 520 bis 400 und 390 bis 305 cm^{-1} . Aus der genauen Lage lassen sich feinere Strukturmerkmale ablesen wie Verzweigungen und ungefähre Kettenlänge der aliphatischen Reste. Für primäre, sekundäre und tertiäre Amide mit verschiedenartigen aliphatischen Resten wurden die Bereiche der charakteristischen Banden tabelliert. Zuordnungen der Banden zu folgenden Schwingungsformen des Gerüsts werden diskutiert: Die Bande in der Nähe von 600 cm^{-1} ist durch Deformation der $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bedingt, und die Bande bei 500 cm^{-1} rührt wahrscheinlich von einer $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -Deformation her (sie fehlt bei Formamiden); der Ursprung der Bande um 350 cm^{-1} ist noch nicht geklärt. Vermutlich handelt es sich um eine nicht-ebene Deformationsschwingung der Amidgruppe. / Analytic. Chem. 36, 2126 (1964) / -Hz.

[Rd 234]

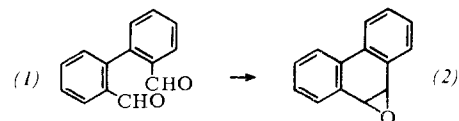
Ein Arylazo-Derivat des Molybdäns, die erste Verbindung mit einer Arylazo-Gruppe in direkter Bindung an ein Übergangsmetall, synthetisierten R. B. King und M. B. Bisnette. Die Reaktion von p-Anisylazoniumtetrafluoroborat mit überschüssigem $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur führte nach der CH_2Cl_2 -Extraktion des Eindampfrückstands zu Verbindung (1) [$\text{Fp} = 78-79^\circ\text{C}$; rot-orange Kristalle (aus Pentan); Ausb. 20%]. Der Komplex zersetzt sich an der Luft innerhalb von Stunden. Die Konstitution (1) steht mit den NMR-spektroskopischen Befunden



in Einklang. Die Verbindung ist diamagnetisch; dies deutet auf eine Edelgaskonfiguration des Mo-Atoms hin. / J. Amer. chem. Soc. 86, 5694 (1964) / -Ma.

[Rd 254]

Eine neue, zu Epoxyden aromatischer Kohlenwasserstoffe führende Cyclisierungsreaktion fanden M. S. Newman und S. Blum. Beim Behandeln von o,o'-Diformyl-biphenyl (1) mit Tris(dimethylamino)-phosphin entsteht exotherm 9,10-Dihydro-9,10-epoxyphenanthren (2), [$\text{Fp} = 104-105^\circ\text{C}$; Ausb. 87%]. Analog werden 3,4-Dihydro-3,4-epoxy-1,2-benzanthracen, $\text{Fp} = 119-120^\circ\text{C}$ (Zers.), und 3,4-Dihydro-3,4-epoxy-10-methyl-1,2-benzanthracen, $\text{Fp} = 117-120^\circ\text{C}$, erhalten. Die



drei Verbindungen sind die ersten Beispiele für Epoxyde aromatischer Kohlenwasserstoffe; bei Säureeinwirkung isomerisieren sie zu Phenolen. / J. Amer. chem. Soc. 86, 5598 (1964) / -Ma.

[Rd 253]

Optisch aktive Indene erhielten A. M. Weidler und G. Bergson aus aktiver β -Phenylbuttersäure (1) durch Ringschluß nach Friedel-Crafts, Überführung des entstehenden Indanons (2) mit $(\text{CH}_3)_3\text{CMgCl}$ in (3) oder mit LiAlH_4 in (3), R = H, und saure Dehydratisierung.